

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FÍSICA

Departamento de Física de Materiales



**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE Ni
O Cr EN LA ESTRUCTURA Y EN LAS PROPIEDADES
MAGNÉTICAS Y ANTICORROSIVAS DE ALEACIONES
FeSiBNbCu DURANTE EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Pedro Antonio Agudo Madurga

Bajo la dirección del doctor
Manuel Vázquez Villalabeitia

Madrid, 2006

ISBN: 978-84-669-2780-2

© Pedro Antonio Agudo Madurga, 2005

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO
LABORATORIO SALVADOR VELAYOS

**Estudio de la influencia de la incorporación de
Ni o Cr en la estructura y en las propiedades
magnéticas y anticorrosivas de aleaciones
FeSiBNbCu durante el proceso
de cristalización**

Memoria presentada por

PEDRO ANTONIO AGUDO MADURGA

bajo la supervisión del
Profesor D. Manuel Vázquez Villalabeitia

para optar al grado de

Doctor en Ciencias Físicas

por la
Universidad Complutense de Madrid

Madrid, Octubre de 2004

A mis padres, Carmen y Manuel

Agradecimientos

Cuando llega el momento de agradecer, en unas pocas líneas, todo y a todos los que de alguna manera han contribuido a la consecución de un objetivo se corre el riesgo de omitir, intencionadamente o no, algo o a alguien a quien se debería de haber mencionado. Así pues, agradezco:

Al Profesor D. Manuel Vázquez, director de este trabajo, el interés y la dedicación con que ha seguido su elaboración y la ayuda prestada en la elección de su contenido.

Al Profesor D. Antonio Hernando, Director del Instituto de Magnetismo Aplicado “Salvador Velayos”, por permitirme formar parte de su grupo y facilitarme los medios y relaciones necesarias para la realización de este y de otros trabajos.

Al Profesor D. Vicente Madurga, porque la vocación surge en algún momento.

Al Profesor D. Guillermo Rivero, mi tutor en el Departamento, por ayudarme a resolver los pocos, pero tediosos, asuntos burocráticos. Y al Profesor D. Jesús González, por sus desinteresadas enseñanzas en aquel primer verano de Carrera.

A la Doctora Dña. Patricia Crespo, a la Doctora Dña. Pilar Marín y al Doctor D. José Alonso, por su apoyo y por los ánimos que me han comunicado durante todos estos años. Ah! y a Conchi, Amparo, Manolo, Paloma y José Antonio, porque más me vale.

A todas y todos los demás compañeros del Instituto, por su ayuda, su apoyo y los buenos, y a veces menos buenos, momentos pasados juntos.

A todos los integrantes del Institut für Experimentalphysik de la Universidad Técnica de Viena, y en especial al Profesor D. Roland Grössinger, a la Profesora Dña. Reiko Sato y al Doctor D. Herbert Sassik, por acogerme en su grupo de trabajo tantas veces como fue posible y ayudarme tanto a profundizar en el conocimiento de la técnica

de enfriamiento ultrarrápido y la caracterización magnética de materiales, como durante mis estancias por aquellas tierras. Al Profesor D. Pavol Vojtanik y al Doctor D. Ratislav Varga, del Departamento de Física de la Universidad P. J. Safarik de Kosice (Eslovaquia), por su contribución a la realización de parte de este trabajo.

Al Profesor D. Enrique Otero, al Profesor D. Angel Pardo, a la Profesora Dña. Concepción Merino y a la Doctora Dña. Dolores López, del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, sin cuya colaboración, ayuda, esfuerzo y dedicación no hubiera sido posible sacar adelante los estudios de corrosión.

A mis amigas y amigos, algunos incluso compañeros de trabajo, profanos la mayoría en esto del Magnetismo, por escucharme cuando necesité que lo hicieran.

A todas las Instituciones que han financiado mi labor durante todas estos años: el Instituto de Magnetismo Aplicado, la Fundación de los Ferrocarriles Españoles, PREMO S.A., la Universidad Complutense de Madrid, MICROMAG 2000 S.L. y la Fundación de la Universidad Complutense de Madrid.

A mi familia, porque sin su paciencia, su ayuda y su apoyo difícilmente podría haber llegado a sus manos esta memoria.

En definitiva, a todas y todos los que habéis contribuido a ser como soy y a la finalización de este trabajo: GRACIAS.

Índice

Pag.

Capítulo 1. Aleaciones magnéticas

1.1. Aleaciones amorfas y nanocrystalinas	1
1.1.1. Métodos de obtención de aleaciones amorfas y nanocrystal	2
1.2. Propiedades magnéticas en aleaciones amorfas y nanocrystalinas	7
- Interacción de canje y anisotropía magnética local	8
- Modelo de anisotropía aleatoria	9
1.3. Energías de anisotropía magnética	13
1.4. Comportamiento magnético blando en aleac. nanocrystal. ricas en Fe	17
- Crecimiento del tamaño de grano	18
- Efecto de inclusiones duras	19
1.5. Influencia de la incorporación de elementos en las propiedades magnéticas de aleaciones amorfas y nanocrystalinas ricas en Fe	20
1.5.1. Incorporación de determinados elementos	20
1.6. Objetivos y planteamiento del trabajo	23

Capítulo 2. Técnicas experimentales

2.1. Fabricación de aleaciones	27
2.1.1. Solidificación ultrarrápida	28
2.1.1.1. Preparación de la aleación madre	29
2.1.1.2. Obtención del material en forma de cinta	29
2.1.3. Tratamientos térmicos	34
2.2. Técnicas de caracterización estructural	35
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido	35
2.2.2. Difracción de rayos X	41
- Determinación de fases cristalinas	43
- Determinación de tamaño de grano	43
- Determinación de parámetro de red	45

2.2.3. Espectroscopia Mössbauer	46
- Principios básicos	46
- Bases de la técnica de espectroscopia	53
- Interacciones hiperfinas	54
- Montaje experimental	62
- Análisis de datos	65
2.3. Técnicas de caracterización magnética	69
2.3.1. Medida de ciclos de histéresis	69
2.3.2. Magnetómetro de muestra vibrante	71
2.3.3. Balanza magnética	73
2.3.4. Determinación de la constante de magnetostricción	74
2.3.5. Observación de la estructura de dominios (Técnica Bitter)	77
2.3.6. Analizador termomagnético	78
2.4. Técnicas de ensayo de resistencia a la corrosión	79
2.4.1. Ensayos electroquímicos	79
2.4.2. Ensayos gravimétricos	86
2.4.3. Estudio microscópico	87

Capítulo 3. Estudio de la influencia de la incorporación de Ni en la estructura y en las propiedades magnéticas de aleaciones de composición FeSiBNbCu en estado amorfo

3.1. Obtención de las aleaciones en forma de cinta	90
3.2. Difracción de rayos X	91
3.3. Espectroscopía Mössbauer	92
3.4. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente	98
3.5. Constante de magnetostricción a temperatura ambiente	101
3.6. Estudio calorimétrico	102
3.7. Susceptibilidad-AC	107
3.8. Campo coercitivo e imanación de saturación a baja temperatura	114
3.9. Immanación a alta temperatura	118
3.10. Conclusiones	122

Capítulo 4. Estudio de la influencia de la incorporación de Ni en la estructura y en las propiedades magnéticas de aleaciones de composición FeSiBNbCu durante el proceso de cristalización

4.1. Tratamientos térmicos	125
4.2. Difracción de rayos X	126
4.3. Espectroscopia Mössbauer	139
4.4. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente	156
4.5. Constante de magnetostricción a temperatura ambiente	161
4.6. Imanación a alta temperatura	163
4.7. Conclusiones	170

Capítulo 5. Estudio de la influencia de la incorporación de Cr en la resistencia a la corrosión y en las propiedades magnéticas de la aleación FeSiBNbCu

5.1. Obtención de las aleaciones en forma de cinta	175
5.2. Difracción de rayos X	176
5.3. Ensayos de resistencia a la corrosión	176
5.3.1. Ensayos electroquímicos	176
5.3.1.1. Ensayos de polarización	176
5.3.1.2. Cinéticas de corrosión	183
5.3.2. Ensayos gravimétricos	195
5.3.3. Caracterización magnética	201
5.4. Estudio de los productos de corrosión	209
5.5. Conclusiones	213

Capítulo 6. Conclusiones y futuros trabajos

Bibliografía

1. Aleaciones magnéticas

Dentro de los objetivos de la Física de Materiales se encuentra, entre otros, la obtención de aleaciones con una estructura y unas propiedades, en el caso que nos ocupa magnéticas, que posibiliten su utilización en las aplicaciones requeridas. La consecución de esta meta implica la necesidad de adquirir un profundo conocimiento de la relación entre las propiedades macroscópicas y la estructura microscópica de dichos materiales.

A continuación se expone una visión general de la Ciencia de los materiales magnéticos amorfos y nanocristalinos ricos en Fe, analizando en primer lugar sus métodos de obtención y alguna de sus propiedades físicas, para profundizar posteriormente en ciertos aspectos teóricos de sus propiedades magnéticas.

1.1. Aleaciones amorfas y nanocristalinas

Las aleaciones amorfas, considerando como tales aquellas que no presentan picos agudos en un espectro de difracción de rayos X, pueden ser obtenidas por una gran variedad de métodos. Entre ellos cabe citar la pulverización catódica, la evaporación por haz de electrones, la ablación láser, la precipitación química, el aleado mecánico o la solidificación ultrarrápida.

Las aleaciones metálicas presentan, en estado amorfo, sorprendentes mejoras de sus propiedades magnéticas, mecánicas, eléctricas y de resistencia frente a la corrosión respecto al estado cristalino. Las aleaciones metálicas amorfas conforman una nueva familia dentro de los materiales magnéticos blandos, con un amplio campo de aplicación.

Existen diversos tipos de aleaciones magnéticas amorfas, entre las que podemos destacar las de metal de transición-metaloides (MT-M) en las que aparece Fe, Co y/o Ni junto con B, C, Si, P y/o Al y las de metal de transición-tierra rara (MT-TR).

En las aleaciones MT-M la presencia de los metaloides es necesaria para rebajar el punto de fusión de los metales de transición y conseguir de esta forma, con una velocidad de enfriamiento suficiente, que el material solidifique en estado vítreo. Es importante hacer notar en este punto que las propiedades magnéticas, mecánicas y eléctricas de este tipo de aleaciones están drásticamente influidas por la inclusión de metaloides.

En estado amorfo es posible realizar diversas sustituciones de elementos en las aleaciones sin cambios apreciables en la estructura. Por consiguiente, podremos tener una amplia variación de sus propiedades magnéticas.

1.1.1. Métodos de obtención de aleaciones amorfas y nanocristalinas

El descubrimiento de los materiales amorfos y nanocristalinos y la exigencia para su investigación de un control en parámetros como el tamaño, la morfología, las interacciones y la estructura ha traído consigo el desarrollo de un número importante de técnicas de obtención de muestras. Entre las principales técnicas de obtención de materiales nanocristalinos podríamos citar las siguientes:

Obtención de nanopartículas a partir de vapor sobresaturado

Esta técnica permite obtener partículas de alta pureza y películas delgadas, pero tiene la desventaja de no permitir fabricar grandes cantidades de una sola vez¹. En el proceso de obtención se distinguen las siguientes etapas: la producción del vapor sobresaturado, la nucleación, el crecimiento, la aglomeración y la recolección de las partículas.

La obtención de un vapor sobresaturado se realizó en un primer momento a través de métodos de evaporación térmica, aunque actualmente se usan otras técnicas

¹ A.S.Edelstein. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 73 (1994).

como la pulverización catódica (*sputtering*), la evaporación por haz de electrones (*electron beam evaporation*) y la ablación por láser (*laser ablation*). La técnica de pulverización catódica permite obtener una gran cantidad de materiales mientras que en la evaporación térmica el campo se reduce a los metales.

La formación de las partículas tiene lugar por la vía de la nucleación homogénea. Para que las partículas sean estables deben alcanzar un cierto tamaño crítico, ya que los átomos superficiales son menos estables que los átomos internos. En general, el tamaño medio de las partículas crece al aumentar la presión con la adición de gas inerte. Las partículas, una vez formadas, crecen en aglomerados y se recogen mediante flujo de gases o corrientes de convección en superficies frías.

La estructura, la forma y la distribución de tamaños de las nanopartículas dependen de la temperatura y presión a la que se forman, de las impurezas y de las energías superficiales y cinéticas de las partículas. Se pueden obtener tamaños de partículas de 3-4 nm, que pueden reducirse mediante el uso de corrientes convectivas de un gas inerte, que aleja a las partículas de la fuente dificultando su aglomeración².

Métodos de precipitación química

Por medio de reacciones químicas de reducción o precipitación se obtienen productos finales nanoestructurados, boruros y nitruros metálicos y óxidos metálicos. Entre estos incluimos óxidos de Fe, como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, interesante por sus propiedades magnéticas³.

Métodos de aerosol

La técnica del pirosol permite la obtención de partículas de gran pureza y en un gran rango de composiciones químicas⁴.

² J.Y.Ying. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 37 (1994).

³ K. L. Kabunde, J. V. Stark, O. Koper, C. Mohs, A. Khaleel, G. Glavee, D. Zhang, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 1 (1994).

⁴ C.M.Sorensen, Q.Li, H.K.Xu, Z.X.Tang, K.J.Kabunde, G.C.Hadjipanayis. "Nanophase materials",

El tamaño de las partículas que se obtienen varía entre 50 y 500 nm. Su morfología es no densa, pues a menudo son huecas o presentan poros. Esta morfología representa el mayor inconveniente del método. Se obtienen por esta técnica, entre otros compuestos, óxidos metálicos, cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica y materiales electrónicos.

Para su fabricación partimos de sales metálicas en disolución, que son el agente precursor. El siguiente paso es la obtención de una nube sobresaturada de los iones metálicos o aerosol. Esta etapa determina el tamaño de las partículas y el ritmo de producción. El aerosol se consigue mediante el paso de la disolución a través de un transductor. El tamaño de las partículas también depende de la concentración del precursor. No obstante, la producción de partículas muy pequeñas, trabajando con bajas concentraciones, está limitada por la pureza del agua utilizada. Al dirigir la corriente aerosol por el interior de un horno se pueden llevar a cabo tratamientos térmicos, de los que dependen la homogeneidad, la morfología y la pureza de la fase. La recolección se lleva a cabo mediante filtrado.

Aleado mecánico

Es una técnica que permite obtener materiales nanoestructurados en grandes cantidades y en un amplio rango de composiciones químicas⁵.

Inicialmente se parte de materiales en polvo con tamaño de grano de unos 50 μm , que se introducen en contenedores blindados junto con bolas de acero o carburo de tungsteno. El movimiento del sistema durante largos periodos de tiempo provoca choques violentos entre las partículas en polvo y las bolas, produciendo deformaciones plásticas y fracturas. El proceso provoca, por medio de la energía que se comunica, la aparición de fronteras de grano y defectos en la red cristalina. Como consecuencia, el tamaño medio de grano se reduce de 50 a 5 μm , disminuyendo al aumentar el tiempo de molienda. La temperatura que se alcanza en el proceso es moderada, entre 370 y 470 K. La técnica presenta problemas de contaminación, que se reducen disminuyendo el

Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 109 (1994).

⁵ H.J. Fecht, "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 125 (1994)

tiempo de molienda y controlando la atmósfera en el interior del contenedor. Acompañando a los cambios microestructurales tienen lugar cambios en las propiedades termodinámicas, mecánicas y químicas, relacionados con los volúmenes libres y las energías almacenadas en las fronteras de grano. Estas fronteras de grano presentan una estructura que no es ni la del nanocrystal ni la del material amorfo.

Esta técnica permite obtener materiales nanocristalinos a partir de la cristalización mecánica de aleaciones amorfas^{6,7}. En el control del proceso de cristalización intervienen parámetros como el tiempo de molienda y la adición de impurezas, que desestabilizan la estructura amorfa.

El aleado mecánico permite además la formación de disoluciones sólidas, muy por encima de los límites de equilibrio de solubilidad.

Nanocrystalización a partir del precursor amorfo

La cristalización controlada de aleaciones amorfas permite obtener materiales nanocristalinos de gran aplicación como materiales magnéticos blandos⁸. Los materiales objeto del trabajo que se presenta han sido fabricados mediante este método.

El control de la cristalización se alcanza con la adición, en pequeñas cantidades, de átomos de Cu, Nb o Zr, dependiendo de la composición nominal del precursor amorfo. El tamaño de los cristales, que por cristalización usual de los amorfos suele estar entre 0.1 y 1 μm , se reduce de este modo hasta 15 ó 10 nm. La presencia de los átomos de Cu tiene gran influencia sobre la nucleación de los cristallitos mientras que el Nb inhibe su crecimiento. La estructura nanocristalina se obtiene tras tratamientos térmicos por encima de la primera temperatura de cristalización del material.

En el año 1988 Yoshizawa⁹ y colaboradores propusieron nuevo método para obtener aleaciones magnéticas blandas. Desde entonces y hasta la fecha numerosos

⁶ M.L. Trudeau, "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 153 (1994).

⁷ Patricia Crespo. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1993).

⁸ Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. **64**-10 (1988) 6044.

⁹ Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. **64**-10 (1988) 6044.

trabajos de investigación se han llevado a cabo sobre estos y otros materiales similares, haciéndose un importante esfuerzo de caracterización y comprensión de sus propiedades.

El descubrimiento de Yoshizawa consistió en la obtención de un nuevo tipo de aleaciones nanocristalinas ricas en Fe. Estas aleaciones comportan una mejora con respecto a las propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas, ya que presentan una alta imanación de saturación (~ 1.2 - 1.5 T), una constante de magnetostricción cercana a cero y un campo coercitivo extremadamente pequeño (~ 1 A/m).

Los materiales propuestos por Yoshizawa estaban basados en los amorfos ferromagnéticos de FeSiB, a los que se añadía en pequeña proporción Cu y al menos un elemento del siguiente grupo: Nb, W, Ta, Zr, Hf, Ti, Cr, V y Mo. La composición más estudiada ha sido la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ^{10,11,12,13}.

El punto de partida en la obtención de estos materiales es la fabricación por enfriamiento ultrarrápido de una cinta amorfa ferromagnética de la composición deseada. Posteriormente un tratamiento térmico en atmósfera inerte por encima de su primera temperatura de cristalización da lugar a la aparición de una fina estructura de cristalitos inmersos en una matriz amorfa ferromagnética.

El tamaño medio de los granos cristalinos, en torno a los 10 nm, es mucho menor que el que se obtiene al cristalizar los vidrios metálicos tradicionales (0.1 - $1\ \mu\text{m}$)¹⁴. Si el material de partida es $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, los granos nanocristalinos son de α -Fe(Si). La celda unidad es similar a la bcc-Fe₃Si, pero el contenido de Si difiere de esta dependiendo de la temperatura de tratamiento. Se ha encontrado que el contenido de Si crece desde un 17 % a un 19 % cuando la temperatura de recocido lo hace desde

¹⁰ Y. Yoshizawa, K. Yamauchi. Mater. Sci. Eng., A **133** (1991) 176.

¹¹ G. Herzer. I.E.E.E. Trans. Magn. **26** (1990) 1397.

¹² E. Pulido, I. Navarro, A. Hernando. I.E.E.E. Trans. Magn. **28** (1992) 2424.

¹³ E. Pulido, P. Crespo, A. Hernando. I.E.E.E. Trans. Magn. **28** (1992) 3819.

¹⁴ A. Hernando, M. Vázquez. "Rapidly Solidified Alloys". Cap-17. Ed. H.L.Liebermann (1993)

773 a 823 K, siendo los volúmenes cristalizados de 30 y 68% respectivamente¹⁵. Si la aleación precursora no contiene Si, la fase nanocristalina que se forma es α -Fe¹⁶.

Dada la alta permeabilidad magnética de los materiales magnéticos blandos se emplean principalmente en la fabricación de transformadores, bobinas de inducción, núcleos de sensores y pantallas para apantallamiento magnético. Cuando estos materiales son utilizados como núcleos de sensores la influencia de la tensión mecánica en sus propiedades magnéticas, su alta resistividad eléctrica y su bajo campo coercitivo representan una gran ventaja.

1.2. Propiedades magnéticas en aleaciones amorfas y nanocristalinas

La explicación del comportamiento magnético bando y de la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano de dichas aleaciones¹⁷ se obtiene aplicando el modelo propuesto por Alben-Becker-Chi¹⁸ o “modelo de anisotropía aleatoria”. La variación de las propiedades magnéticas debe de ser relacionada con la interacción entre la energía de anisotropía magnetocristalina y la interacción de canje ferromagnético. Para granos suficientemente grandes la imanación puede orientarse según las direcciones de fácil imanación, y los procesos de imanación en el interior de los granos son determinados por la anisotropía magnetocristalina. En el caso de granos muy pequeños la interacción de canje magnético fuerza a los momentos magnéticos a alinearse paralelos en un rango que es mayor que el tamaño de grano. De esta forma, la imanación no puede seguir las direcciones de los ejes fáciles de cada grano y la anisotropía efectiva resulta un promedio entre varios granos y reduce drásticamente su valor.

¹⁵ E. Pulido, I. Navarro, A. Hernando. I.E.E.E. Trans. Magn. **28**, 2424 (1992).

¹⁶ K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto. Mat. Trans. J.I.M. 33-1 (1991) 93.

¹⁷ G. Herzer. Materials Science and Engineering. A **133** (1991) 1.

¹⁸ R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi. J. Appl. Phys. **49**-3 (1978) 1653.

La combinación de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas blandas, parece incompatible con las leyes que rigen el comportamiento magnético de los materiales amorfos y policristalinos. La inducción de cierto grado de cristalización en un material amorfo supone introducir estructuras de mayor anisotropía magnetocristalina, lo que provoca un endurecimiento magnético. Esto se observa al cristalizar un material amorfo convencional, como por ejemplo una aleación de FeB; las propiedades magnéticas blandas del estado amorfo desaparecen tras la cristalización debido a que la anisotropía magnetocristalina de los distintos granos cristalinos gobierna el proceso de imanación del material. Las propiedades magnéticas de una estructura cristalizada cambian sorprendentemente si los tamaños de grano se reducen de tal modo que alcanzan las dimensiones de la longitud de correlación de canje ferromagnético (L), o longitud en que las interacciones de canje que tienden a alinear los momentos magnéticos, son efectivas.

La interacción de canje y la anisotropía magnética local

La estructura magnética de un material y su comportamiento magnético están fuertemente determinados por dos términos de interacción fundamentales; la energía de interacción de canje y la anisotropía magnética local.

La energía de interacción de canje, responsable del orden magnético de corto alcance, tiene su origen en las correlaciones electrón-electrón, a través de interacciones electrostáticas. Esta interacción no depende de la existencia de un orden estructural cristalino, sino del solapamiento de las funciones de onda electrónicas.

La anisotropía magnética local está originada por la interacción entre los campos eléctricos locales y la orientación de los espines electrónicos a través del acoplamiento espín-órbita. La estructura del material es un factor determinante en la manifestación macroscópica de la anisotropía magnética. En un monocristal el eje de fácil imanación macroscópico está orientado en la misma dirección que los ejes locales. Sin embargo, cuando la estructura del material conduce a una fluctuación espacial en la orientación de los ejes fáciles locales, el cálculo de la anisotropía macroscópica se complica.

Si fijamos la longitud de las fluctuaciones de los ejes fáciles de anisotropía o longitud de correlación estructural (l), la estructura magnética del material dependerá de la relación entre la magnitud de la constante de anisotropía magnética local y la magnitud de la interacción de canje. Cuando el valor de la constante de anisotropía magnética (K) sea alto respecto a las interacciones de canje, estas tendrán menos influencia y los espines estarán orientados según los ejes fáciles de anisotropía magnética, cuya dirección fluctuará del mismo modo que la fluctuación de la estructura; una consecuencia de este comportamiento será la frustración del orden ferromagnético de largo alcance. Por el contrario, cuando la anisotropía magnética sea débil, las interacciones de canje dominarán y será posible un orden ferromagnético con una longitud de correlación de canje (L) mayor a la longitud de correlación estructural (l). En este caso la anisotropía magnética macroscópica se promedia y experimenta una reducción que será proporcional a un factor $(l/L)^{3/2}$. Como ejemplo de los dos casos límites podemos citar las aleaciones amorfas ricas en metales $4f$, con un valor de la constante de anisotropía magnética (K) que puede alcanzar valores tan altos como $K \approx 10^7 \text{ Jm}^{-3}$, y entre los de baja constante de anisotropía magnética se encuentran los amorfos ferromagnéticos ricos en metales $3d$, $K \approx 10^4 \text{ Jm}^{-3}$.

Por otra parte, las distancias en las que los ejes fáciles fluctuarán aleatoriamente, es decir, la longitud de correlación estructural (l) está estrechamente ligada a la microestructura del material. En un material amorfo l será del orden de 1 nm, 10 nm en los materiales nanocristalinos y 1000 nm en los policristalinos.

Modelo de anisotropía aleatoria

Los conceptos descritos anteriormente acerca de las anisotropías magnéticas locales y su manifestación macroscópica fueron desarrollados por Alben y colaboradores¹⁹ en su “modelo de anisotropía aleatoria” para materiales amorfos ferromagnéticos.

¹⁹ R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi. J. Appl. Phys. 49-3 (1978) 1653.

Indicaremos los argumentos generales de este modelo, con el fin de subrayar como la longitud de correlación estructural (l) ejerce una importante influencia tanto en la estructura del material como en sus propiedades magnéticas.

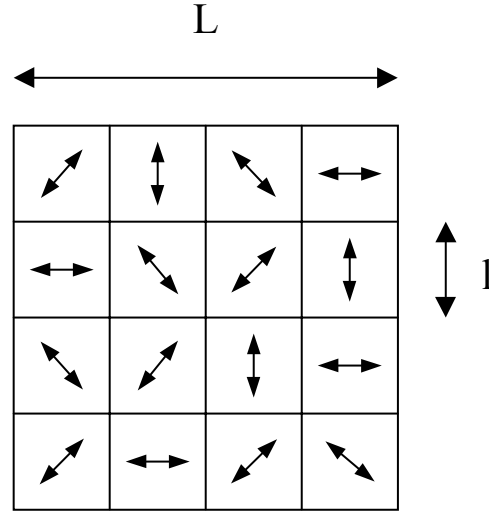


Figura 1.2.1. Representación esquemática de la estructura sobre la que se aplica el modelo de anisotropía al azar. Las flechas indican la fluctuación al azar de los distintos ejes fáciles de la anisotropía magnetocristalina.

Supongamos el caso en que la longitud de correlación de canje (L) es mucho mayor que la longitud de correlación estructural ($L \gg l$). El número de ejes fáciles orientados al azar (N) en un volumen V , generado por la dimensión de la longitud de correlación de canje, $V=L^3$, vendrá dado por la expresión

$$N = \left(\frac{L}{l} \right)^3 \quad (1.1)$$

Si llamamos z a la dirección de la imanación para la cual la energía total de anisotropía es mínima, y llamamos γ_i al coseno que forma el eje fácil i y el eje z donde reposa el eje fácil resultante, la energía de anisotropía será

$$F(l) = -K \sum_i \left(\gamma_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.2)$$

Después de aplicar un campo magnético que sature la muestra a lo largo de una dirección perpendicular a z , la energía de anisotropía se modificará según

$$F(F) = -K \sum_i \left(\beta_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.3)$$

donde β_i es el coseno que forma el eje fácil i y la dirección perpendicular al eje z considerada. La anisotropía experimental ($\langle K \rangle$) que se obtiene del trabajo de imanación será

$$\langle K \rangle = F(F) - F(l) \quad (1.4)$$

Si consideramos equivalentes todas las direcciones perpendiculares a eje z , esto es

$$\langle \beta_i^2 \rangle = \frac{1}{2} - \langle \gamma_i^2 \rangle \quad (1.5)$$

La anisotropía experimental resulta

$$\langle K \rangle = \frac{K \left(3 \sum_i [\gamma_i^2 - 1] \right)}{2N} \quad (1.6)$$

En una distribución al azar de direcciones, el valor medio $\langle \gamma^2 \rangle$ es $1/3$, y la suma experimental $\sum \gamma_i^2$ se desvía de su valor medio $N/3$ de modo proporcional a la cantidad de $N^{1/2}$. En consecuencia, podemos escribir

$$\sum_i \gamma_i^2 = \frac{N}{3} + \alpha \sqrt{N} \quad (1.7)$$

El valor de α se calcula para el caso $N=1$, donde $\gamma^2 = 1$, y toma un valor de $\alpha=2/3$. Sustituyendo el segundo término de la ecuación (1.7) en la ecuación (1.6) se obtiene finalmente

$$\langle K \rangle = \frac{K\sqrt{N}}{N} = \frac{K}{\sqrt{N}} \quad (1.8)$$

La energía de anisotropía resultante puede ser escrita como

$$\langle K \rangle = K \left(\frac{l}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.9)$$

Usando esta expresión de la energía de anisotropía y la relación de energía de canje (A/L^2), se puede obtener, minimizando la ecuación total de la energía, en ausencia de campo aplicado, con respecto a L , la siguiente expresión de la longitud de correlación de canje

$$L = \frac{16A^2}{9K^2l^3} \quad (1.10)$$

Esta importante relación, aplicable como supusimos al inicio del desarrollo, cuando $L \gg l$, relaciona los cuatro factores microscópicos que determinan la estructura magnética y el comportamiento macroscópico del sistema.

En el caso que $L < l$, L puede ser estimada de la relación

$$L = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.11)$$

En la Tabla 1.2.1. se resumen los órdenes de magnitud de las constantes de anisotropía local (K), y macroscópica ($\langle K \rangle$), así como las longitudes de correlación de canje (L) y de estructura (l) para cuatro tipos de materiales magnéticos: amorfo rico en

Fe (3d-amorf), amorfo rico en elementos 4f (4f-amorf), material nanocristalino rico en Fe (Fe-nano) y un material policristalino rico en Fe (Fe-poli).

Material	$K(\text{Jm}^{-3})$	$A(\text{Jm}^{-1})$	$l(\text{m})$	$L(\text{m})$	$\langle K \rangle (\text{Jm}^{-3})$
3d-amorf	10^4	10^{-11}	10^{-9}	10^{-3}	10^{-5}
4f-amorf	10^4	10^{-11}	10^{-9}	10^{-9}	10^7
Fe-nano	10^4	10^{-11}	10^{-8}	10^{-6}	10
Fe-poli	10^4	10^{-11}	10^{-3}	10^{-8}	10^4

Tabla 1.2.1. Resumen de los órdenes de magnitud de las constantes de anisotropía local (K) y macroscópica ($\langle K \rangle$) y de las longitudes de correlación de canje (L) y de estructura (l) para distintos materiales²⁰.

En resumen, según el modelo de anisotropía aleatoria, la reducción de la anisotropía macroscópica será efectiva para un número N de ejes fáciles, $(L/l)^3$. El promedio de la anisotropía no puede ser total, debido a que N será siempre un número finito. El valor promedio de la anisotropía o anisotropía que se manifiesta macroscópicamente tiene su origen en la desviación respecto al valor medio de la suma estadística de la energía de anisotropía de los N ejes fáciles.

1.3. Energía de anisotropía magnética

En un material ferromagnético, la expresión de la energía que da cuenta de todas las interacciones será la suma de:

$$E = E_{\text{ex}} + E_{\text{ans}} + E_z \quad (1.12)$$

- *Energía de canje ferromagnético*

²⁰ R.M.Bozorth. “Ferromagnetism”, Ed. Van Nostrand, New York (1951).

- *Energías de anisotropía magnética:* magnetostática o de forma
magnetocristalina
magnetoelástica
- *Energía Zeeman* debida al campo externo aplicado

La energía de canje ferromagnético está relacionada con la fuerza de naturaleza cuántica y de origen electrostático que alinea los espines.

Las energías de anisotropía magnética se pueden considerar como aquellas que determinan el estado magnético de equilibrio en la remanencia. Se deben a las características intrínsecas de cada material y de cada muestra, como son:

- la forma de la muestra (energía magnetostática o de forma)
- el ordenamiento atómico o la simetría de la red cristalográfica (energía magnetocristalina)
- las deformaciones de la red cristalográfica (energía magnetoelástica)

Analizaremos cada una de ellas con mayor detalle:

La energía magnetostática es debida al campo desimanador (H_d) creado por la distribución de polos asociados a la propia imanación dentro de la muestra

$$E_d = \left(\frac{-1}{2\mu_0} \right) M H_d \quad (1.13)$$

Esta distribución de polos en el material puede presentar dos contribuciones: una distribución superficial (σ_m) en aquellas superficies en las que la componente normal de la imanación presenta una discontinuidad, de modo que

$$\sigma_m = M n \quad (1.14)$$

siendo n un vector perpendicular a la superficie, y una distribución volumétrica de polos en la muestra (ρ_m) como consecuencia de la imanación del material

$$\rho_m = -\nabla M = -\left(\frac{dM_x}{dx} + \frac{dM_y}{dy} + \frac{dM_z}{dz}\right) \quad (1.15)$$

En el caso de una muestra uniformemente imanada la distribución de polos presenta únicamente la contribución superficial. Esta distribución de polos genera, en el interior de la muestra, un campo uniforme interno (H_d) opuesto a la dirección de M , que tiende a desimanar la muestra. Por esto se le suele llamar campo desimanador, y se expresa generalmente como

$$H_d = -DM \quad (1.16)$$

siendo D el factor desimanador. Vendrá representado por un tensor, cuyas componentes dependen de la forma exacta de la muestra. El factor desimanador depende de la dirección de la imanación. En los casos generales la situación no es simple. En un cuerpo ferromagnético con forma irregular, aunque tengamos una distribución uniforme de la imanación, el campo desimanador no lo será, y por tanto la distribución de la imanación dejará de serlo. Sólo en el caso del elipsoide el campo desimanador es uniforme para una distribución homogénea de polos.

La energía de anisotropía magnetocristalina es característica de los materiales cristalinos. Está relacionada con la existencia de direcciones preferenciales, denominadas ejes fáciles, para la orientación de la imanación del material. La expresión de la energía magnética pone de manifiesto la simetría cristalina del material. La forma más sencilla de anisotropía es la cristalina uniaxial. En este caso la energía vendrá dada por

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - K_1 \sin 2\theta \quad (1.17)$$

con $K_1 \gg K_2$, siendo θ el ángulo formado por la imanación y el eje fácil. Los materiales amorfos no presentan anisotropías magnetocristalina, pero se puede inducir en ellos algún tipo de carácter uniáxico.

La energía magnetoelástica es consecuencia de la interacción spin-órbita y da cuenta de la variación de las dimensiones de la red cristalina en función del campo externo. En un material isótropo, como es el caso de las aleaciones amorfas, se define la constante de magnetostricción lineal (λ_s) como el incremento relativo de la dimensión ($\Delta l/l$) en la dirección en que se aplica el campo, cuando se alcanza la saturación respecto al estado desimanado. Para las aleaciones amorfas λ_s se considera alta si es del orden de 10^{-5} . Por el contrario, será baja cuando sea inferior a 10^{-7} .

Por otra parte, al aplicar tensión al material la imanación tenderá a alinearse en la dirección en la que se ha aplicado dicha tensión o según la dirección perpendicular dependiendo del signo de λ_s . Este efecto magnetoelástico tendrá asociado una energía

$$E_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta \quad (1.18)$$

siendo θ el ángulo entre M y σ .

La energía Zeeman está asociada al campo magnético externo aplicado H_a y a la imanación M presente en la muestra. Será mínima cuando el ángulo entre H_a y M sea el menor posible. Viene dada por la siguiente expresión:

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 H M \cos \alpha \quad (1.19)$$

1.4. Comportamiento magnético blando en aleaciones amorfas y nanocristalinas ricas en Fe

Basándonos en lo expuesto anteriormente podemos hacer algunas consideraciones acerca del origen del comportamiento magnético blando de los materiales nanocristalinos ricos en Fe.

En el estado nanocristalino, la estructura del material rico en Fe consiste en granos de α -Fe(Si) o de α -Fe, de tamaño medio entorno a 10 nm embebidos en una matriz amorfa ferromagnética. El tamaño de grano (l) -o longitud de correlación estructural- es mucho menor que la longitud de correlación de canje (L). Sin embargo los argumentos del “modelo de anisotropía aleatoria” desarrollados por Alben y Becker para materiales amorfos no pueden ser trasladados automáticamente a sistemas compuestos por muchos granos sin hacer algunas consideraciones acerca de la naturaleza magnética de la región intergranular.

En los materiales nanocristalinos las interacciones de canje entre los momentos magnéticos, localizados en los diferentes nanocristales, se producen a través de la matriz amorfa intergranular. Si la región intergranular es lo suficientemente ancha, y se encuentra en un estado paramagnético, los distintos granos estarán magnéticamente aislados. Bajo estas condiciones, la longitud de correlación de canje (L) será igual al tamaño de grano (l) e independientemente, en un amplio intervalo, de la magnitud de la constante de anisotropía local (K). El estudio de las propiedades magnéticas de los materiales nanocristalinos a altas temperaturas, por encima de la temperatura de Curie de la fase amorfa, pondrá de manifiesto este fenómeno. Por el contrario, si la región intergranular es un material ferromagnético blando, los distintos granos estarán acoplados magnéticamente por canje a través de la interfase ferromagnética blanda, promediándose la anisotropía magnetocristalina como predice el modelo.

Los argumentos arriba descritos no pueden explicar la reducción del campo coercitivo de los materiales en estado nanocristalino con respecto al estado inicial amorfo. La optimización del carácter magnético blando de la aleación

$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ está también ligada a la reducción a valores despreciables de la constante de magnetostricción (λ_s), tras los tratamientos térmicos²¹. De este modo se impide una contribución a la anisotropía magnética de origen magnetoelástico, asociada a tensiones de longitud de onda larga. En un material amorfo la presencia de tensiones residuales debidas al proceso de fabricación del material y el valor alto ($\sim 10^{-5}$) de la constante de magnetostricción originan una contribución no despreciable a la anisotropía magnética macroscópica.

Las excelentes propiedades magnéticas blandas que presentan los materiales nanocristalinos desaparecen tras someter a los mismos a tratamientos térmicos a altas temperaturas. En la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ el campo coercitivo se incrementa hasta 2 kA/m en la muestra tratada a 893 K, lo que supone un aumento de 4 órdenes de magnitud²².

En el origen del endurecimiento magnético de un material nanocristalino podemos señalar dos factores que juegan papeles decisivos:

- Crecimiento del tamaño de grano (l)
- Precipitados de compuestos con alta anisotropía magnética aunque tengan pequeño tamaño de grano

Crecimiento del tamaño de grano

El valor del campo coercitivo (H_c) de un material depende directamente de la magnitud de la energía de anisotropía macroscópica. Así por ejemplo, en el caso de una rotación coherente de espín ambas magnitudes se relacionan por²³

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{M_s} \quad (1.20)$$

²¹ E. Pulido. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1992.

²² E. Pulido. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1992.

donde p_c es un coeficiente adimensional cercano a la unidad. Por otra parte, sustituyendo la ecuación (1.11) en (1.10) la energía de anisotropía media depende del tamaño de grano según la expresión²⁴

$$\langle K \rangle = \frac{27K^4}{64A^3} l^6 \quad (1.21)$$

De (1.20) y (1.21) se deduce que el campo coercitivo varía con la sexta potencia del tamaño de grano. Por ello cabe esperar que si los tratamientos térmicos producen un aumento del tamaño de grano, este se debería traducir en un aumento del campo coercitivo según la ley de l^6 .

Efecto de inclusiones magnéticamente duras

En la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ tras un tratamiento térmico a 893 K, el campo coercitivo aumenta en cuatro órdenes de magnitud con respecto al estado nanocristalino blando y sin embargo el tamaño de grano tan solo aumenta de 8 a 12 nm²⁵. Este aumento del tamaño de grano no basta para explicar mediante la ley de l^6 un aumento tan drástico del campo coercitivo. Por otro lado, experimentos realizados mediante las técnicas de espectroscopia Mössbauer, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X²⁶, apuntan a que la aparición de precipitados de FeB, de alta anisotropía magnetocristalina y aún en pequeña proporción, sean la causa del endurecimiento magnético observado.

²³ R.M. Bozorth. "Ferromagnetism", Ed. Van Nostrand, New York (1951).

²⁴ G. Herzer. I.E.E.E. Trans. Magn. **26**, 1397 (1990).

²⁵ E. Pulido, I. Navarro, A. Hernando. I.E.E.E. Trans. Magn. **28** (1992) 2424.

²⁶ E. Pulido, I. Navarro, A. Hernando. I.E.E.E. Trans. Magn. **28** (1992) 2424.

1.5. Influencia de la incorporación de elementos en las propiedades magnéticas de aleaciones amorfas y nanocristalinas ricas en Fe

Como se comentó anteriormente, la aleación de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ presenta unas características estructurales y unas propiedades magnéticas que posibilitan su utilización como material magnético blando ($M_s \sim 1.2\text{-}1.5$ T, $\lambda_s \sim 0$, $H_c \sim 1$ A/m, $\mu_r \sim 10000$), pero en ciertos casos o para determinadas aplicaciones puede ser interesante mejorar alguna de ellas aún a riesgo de empeorar alguna otra.

1.5.1. Incorporación de determinados elementos

Con la incorporación de determinados elementos químicos a la citada aleación se pretende modificar tanto su estructura como sus propiedades magnéticas.

En este punto recopilamos parte de la información sobre los trabajos que diversos grupos de investigación han realizado acerca de la incorporación de diferentes elementos a la aleación de composición nominal $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ que han dado lugar a modificaciones tanto estructurales como magnéticas. Los elementos considerados han sido el Co, el Cr y el Ni.

En el caso del Co, según Gómez Polo²⁷ y colaboradores las características magnéticas de la fase cristalina precipitada tras el recocido a 823 K juega un papel dominante en la evolución de las propiedades magnéticas de dichas aleaciones. Además la incorporación de Co a la aleación posibilita su utilización en aplicaciones en las que se requiere o se alcanzan altas temperaturas, puesto que separa los picos de cristalización de las diferentes fases, aunque el proceso de cristalización se desplaza hacia menores temperaturas según aumenta la cantidad de Co de las muestras.

²⁷ C.Gómez-Polo, P.Marín, L.Pascual, A.Hernando, M.Vázquez. Phys.Rev. B. **65** (2001).

En el caso de Cr, según Franco²⁸ y colaboradores la estabilidad térmica de la fase amorfa aumenta con la incorporación de Cr, pues se juntan los picos a razón de 5 grados K por unidad en porcentaje atómico de Cr. También se produce una disminución tanto de la T_c del amorfo como de los nanocristales de la fase precipitada. En el caso de la utilización del material a temperatura ambiente es interesante tener en cuenta que su campo coercitivo aumenta según aumenta la fracción cristalizada. Así mismo, Conde²⁹ y colaboradores comprobaron que el tamaño de grano de los nanocristales no depende del contenido de Cr.

Según Marín³⁰ y colaboradores la incorporación de Cr hace disminuir la T_c de la matriz amorfa y modifica las temperaturas de cristalización de las diferentes aleaciones. La incorporación de Cr reduce el campo magnético hiperfino de la fase amorfa, indicando segregación atómica y ausencia de Cr en la fase cristalina. El acoplo entre los granos depende de la imanación y de la longitud de correlación de canje de las fases intergranulares.

En el caso del Ni, según Yoshizawa³¹ y colaboradores, al incorporar Ni en sustitución de Fe en las aleaciones en estado amorfo o nanocristalino se produce un aumento de la anisotropía magnética, que se traduce en la mejora del comportamiento magnético blando, o dulce, a altas frecuencias.

Según Gutiérrez³² y colaboradores, cuando incorporamos 10 % at. de este elemento a la aleación se observa, en estado amorfo, una mejora de las características magnéticas blandas debido al proceso de relajación estructural, y una posterior deterioro debido a la cristalización de la fase $Fe_3NiSi_{1.5}$ que se segrega después de recocer a temperaturas superiores a 823 K.

²⁸ V.Franco, C.F.Conde, A.Conde. J.M.M.M. **203** (1999) 60.

²⁹ C.F.Conde, M.Millán, A.Conde. J.M.M.M. **138** (1994) 314.

³⁰ P.Marín, M.López, A.Hernando, Y.Iqbal, H.A.Davies, M.R.J.Gibbs. J.Appl.Phys. **92** (1) (2002) 374.

³¹ Y.Yoshizawa, S.Fujii, D.H.Ping, M.Ohnuma, K.Hono. Scripta Mater. **48** (2003) 863

³² J.Gutiérrez, J.M.Barandiarán, P.Mínguez, Z.Kaczkowski, P.Ruuskanen, G.Vlasák, P.Svec, P.Duhaj. Sensors and Actuators A. **106** (2003) 69.

Según Illekova^{33,34} y colaboradores, al aumentar la cantidad de Ni que se incorpora a la aleación, después de recocer a temperaturas entre 773 y 823 K la estabilidad de la fase (Fe,Ni)₃Si disminuye rápidamente.

Duhaj³⁵ y colaboradores comprobaron que las reflexiones de la fase Fe₃Si caen muy cerca de las de la fase Fe₃NiSi_{1.5}. Así mismo exponen que la influencia combinada entre el aumento del Ni en la aleación y el Si, B, Nb y Cu perturba el orden atómico y es esta la razón del descenso de los valores de campo hiperfino medio en las muestras amorfas.

Como resumen, en la Tabla 1.5.1. se muestran algunas de las características estructurales y magnéticas de los mencionados elementos.

	Fe (bcc)	Co (hcp)	Ni (fcc)	Cr (bcc)
Parámetro de red (Å)	2.8606	1.622 (c/a)	3.5168	-
Densidad (kg/m ³)	7870	8900	8900	7190
Pto. Fusión (K)	1808	1768	1726	2130
Pto. Ebullición (K)	3023	3173	3005	2945
Pto. De Curie (K)	1043	1404	618	-
Calor Específico (J/kg) K	460	-	440	450

Tabla 1.5.1. Valores de algunas de las propiedades físicas del Fe, Co, Ni y Cr.

³³ E. Illekova, P. Duhaj. Acta Physica Slovaca. **50-4** (2000) 525.

³⁴ E. Illekova, P. Duhaj, M. Jergel. J. Non-Cryst. Solids. **287** (2001) 167.

³⁵ P. Duhaj, P. Svec, J. Sitek, D. Janickovic. Mat. Sci. And Eng. A. **304-306**. (2001) 178.

1.6. Objetivos y planteamiento del trabajo

En el transcurso de los últimos años han sido muchos los grupos de investigación, tanto básica como aplicada, que han dado a conocer un gran número de trabajos en los que se estudia la estructura y las propiedades magnéticas de aleaciones amorfas y nanocristalinas ferromagnéticas de FeSiB a las que se les añadía pequeñas cantidades de Nb y Cu, tanto en estado amorfo como en diferentes estadios de cristalización, en un amplio rango de temperaturas de tratamiento y medida.

En el trabajo que se expone a continuación se ha estudiado la influencia, tanto en la estructura como en las propiedades magnéticas, de la incorporación de diferentes cantidades de átomos de Ni o Cr a la aleación de composición nominal $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.

El aprendizaje de las técnicas de solidificación ultrarrápida, para la fabricación de las muestras estudiadas, y de Espectroscopia Mössbauer, para el ajuste teórico de los espectros experimentales obtenidos, han llevado parte del tiempo previo a la elaboración de la memoria.

La estructuración de la memoria se ha realizado de la siguiente manera.

En el capítulo 1 se presenta una introducción acerca de las aleaciones metálicas amorfas y nanocristalinas, así como sus propiedades magnéticas más relevantes.

En el capítulo 2 se enumeran las técnicas experimentales utilizadas tanto en la fabricación de las aleaciones objeto de estudio como en su caracterización magnética y estructural.

En el capítulo 3 se aborda el estudio de algunas propiedades magnéticas de las aleaciones de composición nominal $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ en estado amorfo así como el estudio calorimétrico a que han sido sometidas las muestras de las diferentes composiciones con el fin de determinar las temperaturas de tratamiento más adecuadas para conseguir tanto la nanocristalización del material como su completa cristalización.

En el capítulo 4 se estudian algunas propiedades magnéticas de las aleaciones de composición nominal $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ en diferentes estadios de cristalización obtenidos por los tratamientos térmicos determinados en el capítulo anterior, así como la evolución de su estructura cristalina.

En el capítulo 5 se presentan los estudios sobre resistencia a la corrosión e influencia en las propiedades magnéticas de la incorporación de Cr en la aleación de composición nominal $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.

Por último, en el capítulo 6 se resumen los aspectos más relevantes obtenidos en esta Tesis Doctoral y los trabajos que podrían ser de interés llevar a cabo en el futuro.

Sistemas de Unidades en Magnetismo

A lo largo de la presente memoria observará el lector que se han empleado los dos Sistemas de Unidades del Magnetismo: el Sistema Internacional de Unidades (SI) en los capítulos 3 y 4, en el que la inducción magnética **B** se define como

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$$

siendo μ_0 la permeabilidad magnética del vacío. **B** se expresa en Tesla (T), **H** y **M** se miden en Amperio/metro (A/m), y μ_0 es una constante de valor $4\pi \cdot 10^{-7}$ T m/A.

Y el sistema CGS en el capítulo 5, en el que la inducción magnética **B** se define a partir del campo magnético **H** y de la imanación **M** de la forma siguiente

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}$$

En el sistema CGS, **B** y **H** tienen las mismas dimensiones, aunque sus unidades reciben nombres distintos: **B** se expresa en gauss (G) y **H** se mide en Oersted (Oe). La imanación se mide en emu/cm³, aunque es frecuente denominar también Oe a las unidades de **M**. Sin embargo, debido a la presencia del factor 4π la conversión de unidades a otro sistema será distinta para los valores de campo que para los de imanación.

Este hecho ha sido motivado porque los aparatos de medida y los programas de tratamiento de datos (magnetómetro de inducción en el primero de los casos y magnetómetro de muestra vibrante en el segundo) habían sido ajustados para expresar los resultados en las unidades correspondientes.

La conversión de unidades de uno a otro sistema para las magnitudes que aparecen en esta memoria viene dada en la siguiente Tabla.

Magnitud	multiplica el nº de	por	para obtener
Inducción magnética (B)	G	10^{-4}	T
Campo magnético (H)	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
Imanación (M)	emu/cm ³	10^3	A/m
Momento magnético (M)	emu	10^{-3}	J/T = Am ²
Constante de anisotropía. (K)	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³
Factor desimanador (N)	adimensional	$1/4\pi$	adimensional
Resistividad (ρ)	S	$9 \cdot 10^9$	Ωm

Tabla. Conversión de unidades en Magnetismo

2. Técnicas experimentales

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales empleadas tanto para la fabricación de las muestras como para la obtención de los resultados que se presentan en la memoria.

En primer lugar se expone la técnica de solidificación ultrarrápida, procedimiento utilizado para la fabricación de las muestras estudiadas.

A continuación se analizan las técnicas de caracterización estructural; calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer, por medio de las cuales se puede conocer la distribución atómica de las muestras fabricadas.

También se presentan las técnicas de caracterización magnética; dispositivo de medida de ciclos de histéresis, magnetómetro de muestra vibrante (VSM), balanza de Faraday y susceptómetro-AC.

Por último se presentan las técnicas de ensayo de resistencia a la corrosión, ensayos electroquímicos y gravimétricos.

2.1. Fabricación de aleaciones

En este apartado se enumeran las diferentes etapas que es necesario realizar, desde el pesado de los elementos en las proporciones adecuadas hasta los tratamientos térmicos, para la obtención de las aleaciones en la geometría requerida mediante el método de solidificación ultrarrápida.

2.1.1. Solidificación ultrarrápida

La técnica empleada para la obtención de las muestras estudiadas ha sido la de solidificación ultrarrápida. Esta técnica, de la que se dispone tanto en el Instituto de Magnetismo Aplicado como en el Institut für Experimentalphysik de la Universidad Técnica de Viena, donde he desarrollado gran parte de los trabajos que se presentan en la memoria, consiste esencialmente en la inyección de un chorro de aleación fundida sobre la superficie de una rueda de cobre que gira a elevada velocidad. La superficie de la rueda de cobre actúa como sumidero de calor, solidificándose el líquido a una velocidad que depende de una serie de parámetros que serán analizados posteriormente. Una revisión más detallada de esta técnica puede encontrarse en ^{1,2,3}.

La obtención de vidrios metálicos, aleaciones metálicas amorfas con una proporción de metales (70-80 %) y metaloides (20-30 %), requiere un ritmo de enfriamiento de la fase líquida del orden de 10^6 grados por segundo, por lo que no es posible encontrarlos en la naturaleza. La técnica de fabricación de aleaciones amorfas ferromagnéticas no se desarrolló hasta la década de los sesenta, momento en el cual se pudo conseguir ritmos de enfriamiento del orden de magnitud anteriormente citado, obteniéndose materiales cuyas sorprendentes propiedades constituyeron y siguen constituyendo un reto al conocimiento de la Física de Estado Sólido, abriendo nuevos campos a la investigación tanto básica como aplicada.

Los diversos métodos de solidificación rápida se apoyan en el experimento original del profesor Duwez^{4,5} (California Institute of Technology, 1959). En esta técnica, llamada “de pistola”, precursora de las técnicas que se utilizan en la actualidad, se disparaban a gran velocidad unos pocos miligramos de material fundido contra una superficie metálica altamente conductora del calor. La aleación se solidificaba en finas láminas de unos 40 μm de espesor pero presentaba el inconveniente de producir láminas de espesor no uniforme.

¹ T.R. Ananthariman, “Metallic Glasses”, Trans. Tech. Publ., (1984).

² A. Hernando. “Nuevos materiales: los vidrios metálicos”. Eudema, (1987).

³ H.H. Liebermann, (Editor). “Rapidly Solidified Alloys”. M. Dekker, New York, (1993).

⁴ P. Duwez, R.H. Willens, W. Klement. J. Appl. Phys. **31**, 1136 (1960).

⁵ W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez. Nature **187**, 869 (1960).

2.1.1.1. Preparación de la aleación madre

La preparación de la aleación madre se realizó, en el caso de las muestras con Ni, en el horno de inducción del I.F.E. de la Universidad Técnica de Viena, y en el caso de las muestras con Cr en el horno de arco Edmund Bühler MAM-1 del I.M.A.

En ambos casos se pesaron lascas de los diferentes elementos en las proporciones adecuadas para obtener la composición nominal deseada. A continuación se situaron los elementos en el interior del horno y se alternó vacío y Argón por tres veces con el fin de desplazar el Oxígeno existente en su interior y evitar así la oxidación de la aleación durante el proceso de fabricación. En el caso del horno de arco el proceso se realizó con una presión constante de Argón en el interior de la cámara. El proceso se realizó en tres ocasiones, con el fin de conseguir el perfecto aleado de los elementos.

2.1.1.2. Obtención del material en forma de cinta

Para obtener el material en forma de cinta de milímetros de anchura y decenas de micra de espesor se utilizaron, como se mencionó anteriormente, los equipos de solidificación ultrarrápida del Institut für Experimentalphysik (Figura 2.1.1.2.1.) y del Instituto de Magnetismo Aplicado (Figura 2.1.1.2.3.).

Los parámetros más relevantes a tener en cuenta para la correcta obtención de las aleaciones en forma de cinta son:

- La velocidad de rotación de la rueda
- La presión y la temperatura de expulsión de la aleación fundida
- La geometría y el diámetro del orificio de crisol
- La distancia del crisol a la superficie de la rueda
- La posición del crisol respecto a la superficie de la rueda
- El tiempo de permanencia del charco sobre la rueda
- La cantidad de material utilizado
- El estado de la superficie de la rueda

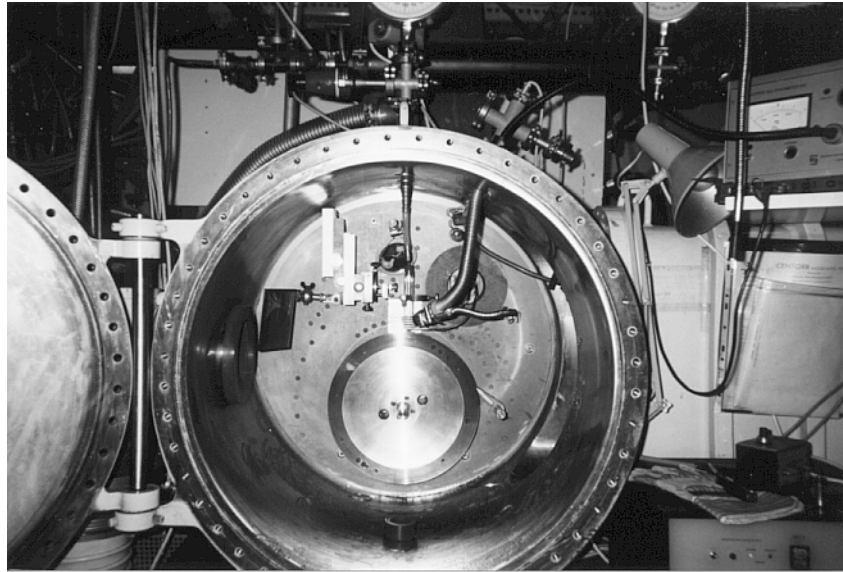


Figura 2.1.1.2.1. Equipo de solidificación ultrarrápida del Institut für Experimentalphysik

Velocidad de rotación de la rueda

La velocidad de rotación de la rueda de cobre es uno de los parámetros más relevantes a tener en cuenta a la hora de realizar el ensayo, pues el espesor de la cinta depende directamente de la misma. Una velocidad de rotación demasiado baja repercute en que el espesor de la cinta obtenida sea tal que no da tiempo al material a enfriarse a la velocidad necesaria y por tanto la cinta no sea completamente amorfa. Por el contrario, si la velocidad de rotación de la rueda de cobre es demasiado elevada el espesor de la cinta puede no ser suficiente como para que tenga la consistencia suficiente. En nuestro caso, independientemente de la velocidad de rotación de la rueda, la velocidad lineal de la superficie de la rueda ha sido de aproximadamente 30 m/s en ambos equipos.

Presión y temperatura de expulsión de la aleación fundida

La presión de expulsión de la aleación viene determinada, entre otros parámetros, por la temperatura que sea necesaria alcanzar para fundir la aleación madre y por su viscosidad a dicha temperatura. Dependiendo de los elementos presentes en la

aleación podemos elevar más o menos la temperatura de la misma, pues alguno podría llegar a evaporarse (como es el caso de la tierras raras) antes de que se funda el resto y modificar así la composición de la aleación. Si la presión no es lo suficientemente elevada corremos el riesgo de bloquear el orificio del crisol tanto en el comienzo como en una fase intermedia de la expulsión de la aleación fundida. En nuestro caso la presión de expulsión ha sido 0,5 bar en los dos equipos. La temperatura de expulsión no ha sido considerada en este caso puesto que realizábamos el disparo en el momento que la aleación madre perdía su forma original al fundir.

Geometría y diámetro del orificio de crisol

La geometría del extremo inferior del tubo y el diámetro del orificio tienen gran importancia en la estabilidad del proceso. El diseño ahusado del tubo favorece el flujo de material. El orificio de inyección se obtiene lijando gradualmente el extremo inferior del tubo inicialmente cerrado, no presentando de esta forma imperfección alguna que pueda generar turbulencias durante la inyección. En nuestro caso hemos utilizado diámetros de 0,5 mm para la obtención de las cintas con Cr (~ 1 mm de anchura) y $0,4 \times 4 \text{ mm}^2$ para la obtención de las cintas con Ni (~ 4 mm de anchura).

Distancia del crisol a la superficie de la rueda

La distancia entre el extremo inferior del tubo y la rueda no debe de ser grande a fin de evitar la aparición de turbulencias durante la inyección, pero por otro lado hay que evitar que el charco alcance el extremo inferior. En nuestro caso hemos trabajado con distancias del orden de 0,5 mm en ambos equipos.

Posición del crisol respecto a la superficie de la rueda y

Tiempo de permanencia del charco sobre la superficie de la rueda

La posición del crisol respecto de la superficie de la rueda determina, entre otros parámetros, el tiempo de contacto de la aleación con la rueda. Colocando el crisol perpendicular a la tangente del punto de impacto de la aleación fundida con la superficie de la rueda puede suceder que la aleación salga rebotada e impacte contra el extremo

del tubo. Por este motivo es conveniente modificar dicha posición en algunas unidades de grado tanto respecto de la vertical del crisol como del punto superior de la rueda.

Cantidad de material utilizado

La cantidad de material utilizado debe ser tal que permita obtener suficiente muestra como para poder realizar todos los experimentos necesarios con una sola tirada, para evitar variaciones en la composición de una a otra. En nuestro caso utilizamos pastillas de 5 g. Hay que hacer notar en este punto que el principio y el final de cada una de las cintas puede presentar imperfecciones tanto estructurales como en composición, por lo que conviene no realizar los experimentos con dichas porciones de muestra.

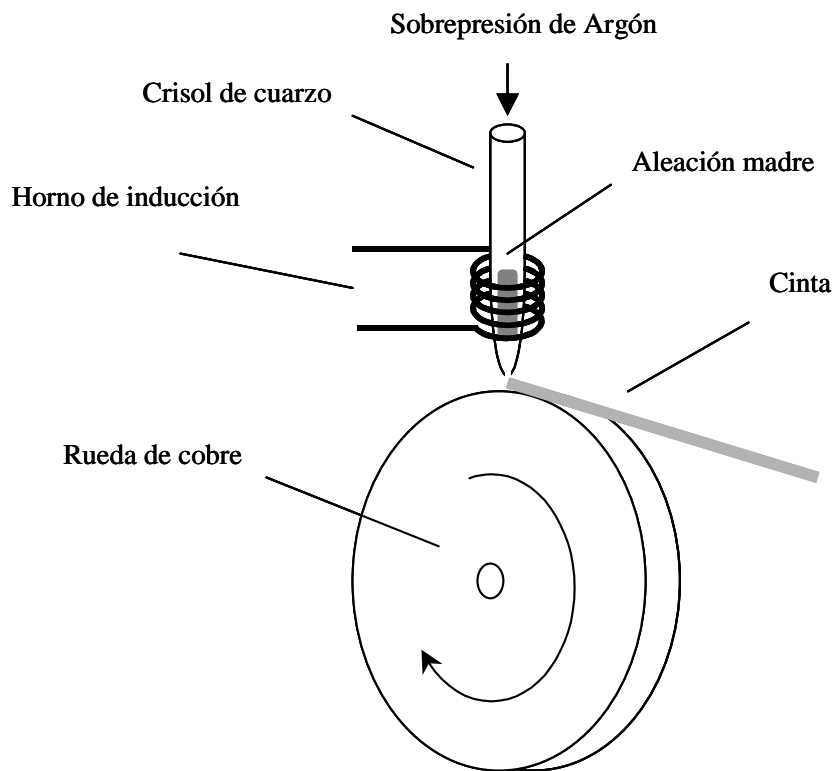


Figura 2.1.1.2.2. Esquema de la técnica de solidificación ultrarrápida.

Estado de la superficie de la rueda

El estado de la superficie de la rueda influye en la homogeneidad de la superficie del material que estuvo en contacto con ella durante la solidificación. Por este motivo, para velocidades de rueda grandes un pulido deficiente puede tener irregularidades comparables con el espesor de la cinta, que como se expuso anteriormente, disminuye al aumentar la velocidad de la rueda, pudiendo resultar un material completamente inhomogéneo.

Como puede apreciarse, todos los parámetros enumerados anteriormente están de una forma u otra relacionados entre sí, por lo que no existe una única combinación que a priori pueda asegurar la correcta obtención de la muestra buscada.

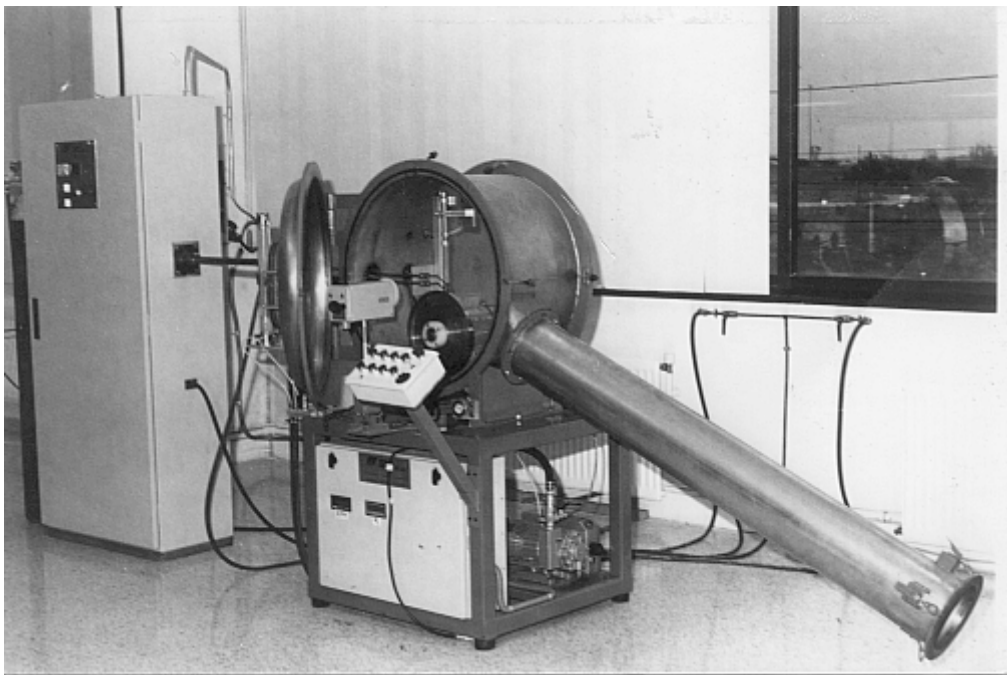


Figura 2.1.1.2.3. Equipo de solidificación ultrarrápida del Instituto de Magnetismo Aplicado

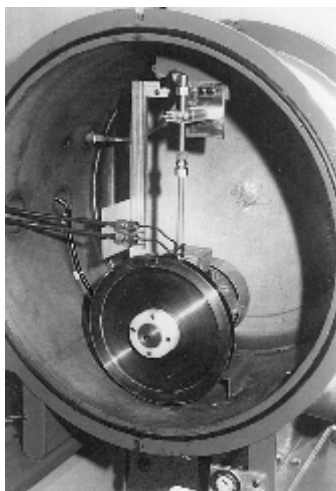


Figura 2.1.1.2.4. Detalle del sistema de eyección y rueda de cobre.

2.1.3. Tratamientos térmicos

Los materiales obtenidos en forma de cinta en estado amorfo fueron sometidos a tratamientos isotérmicos en vacío (10^{-4} mm Hg) a diferentes temperaturas entre 673 y 973 K durante una hora para poder estudiar las distintas etapas del proceso de cristalización.

Para la realización de los tratamientos se calentaba el interior de un horno fabricado artesanalmente en el Instituto de Magnetismo Aplicado y dotado de una resistencia bifilar, con objeto de eliminar en la medida de lo posible los efectos de campos magnéticos inducidos sobre las muestras por el paso de corriente por la resistencia, a la temperatura requerida durante el tiempo suficiente como para que esta fuera homogénea en todo el volumen. La temperatura en el interior del horno se controlaba mediante un termopar de Chromel-Allumel tipo K. Una vez alcanzada la temperatura requerida se introducía en el horno un tubo de cuarzo de 1 m de longitud, 0.010 m de diámetro interior y 0.014 m de diámetro exterior, cerrado por uno de sus extremos, en cuyo interior se habían colocado varios trozos de cinta de 0.1 m. de longitud y realizado vacío con una bomba rotatoria durante el tiempo necesario para la estabilización de la temperatura. Mientras se realizaba el tratamiento se mantenía la bomba trabajando con el fin de asegurar el mismo.

El retorno de las muestras a la temperatura ambiente se realizó de forma instantánea, mediante la inmersión completa del tubo de cuarzo en agua. Con ello se pretendía congelar la estructura del material evitando así posibles procesos de relajación motivados por un largo periodo de enfriamiento.

Las muestras tratadas presentaban, según hubiera sido la temperatura de tratamiento, tanto distintas fracciones de fase cristalizadas como diferentes fases cristalinas.

2.2. Técnicas de caracterización estructural

En este apartado se presentan las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización estructural de las muestras objeto de estudio. La descripción de la Espectroscopia Mössbauer ha sido desarrollada más detalladamente puesto que ha sido la técnica de la que he sido responsable durante mi permanencia en el Instituto de Magnetismo Aplicado.

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Las técnicas de análisis calorimétrico se engloban dentro del campo de las medidas termofísicas mediante las cuales el material se investiga a través del intercambio de energía térmica con el medio exterior. La temperatura a la que se produce este fenómeno puede ser controlada y mantenerse constante (procesos isoterms) o hacerse variar de forma continua en el tiempo (procesos no isoterms).

Mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es posible conocer la potencia calorífica que es necesario suministrar, bien a la muestra en estudio, bien a una muestra inerte de referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. El proceso se lleva a cabo en atmósfera inerte controlada, en nuestro caso el gas Argón.

El aparato consta, como se muestra en la Figura 2.2.1.1., de dos portamuestras, uno para colocar la muestra que debemos estudiar y otro para la muestra de referencia. Para el control de la temperatura que se comunica a la muestra el aparato incorpora dos bucles de control. El primero de ellos controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y la de referencia varíen a la velocidad requerida. El segundo tiene la misión de asegurar que si se produce una reacción endotérmica o exotérmica en la muestra, lo que daría lugar a una diferencia de temperaturas, varíe la potencia de entrada al elemento calefactor para anularla.

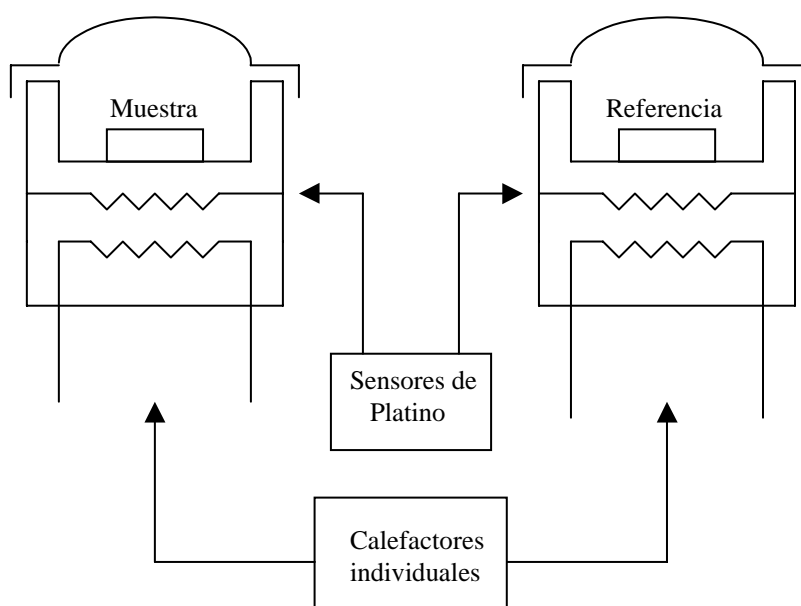


Figura 2.2.1.1. Esquema de funcionamiento de un Calorímetro Diferencial de Barrido.

Los experimentos se han llevado a cabo en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 del que disponemos en el Instituto de Magnetismo Aplicado, en el que la velocidad de calentamiento puede variarse desde 0.1 hasta 100 grados por minuto, siendo el rango de temperatura desde 323 hasta 1003 K. Los termogramas se han obtenido a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 grados/min, según las necesidades, desde 473 hasta 973 K. El peso del material utilizado para la realización de los termogramas ha sido 10 mg.

La calorimetría diferencial es un método rápido y eficaz para determinar si el proceso de cristalización de aleaciones amorfas tiene lugar en una, dos o más etapas

activadas a distintas temperaturas. Nosotros estamos interesados en obtener, partiendo del estado inicial amorfo, una estructura en la que coexistan una fase amorfa y una o varias fase nanocrystalina. Para ello, es necesario cristalizar parcialmente el material. Mediante la calorimetría diferencial se ha estudiado sistemáticamente, con el fin de optimizar las condiciones en las que pueda aparecer el estado nanocrystalino, la dependencia de dichos procesos de cristalización con la composición del material. Un parámetro relevante que es preciso controlar es la separación de las temperaturas de cristalización de los distintos procesos.

El estudio de los mecanismos de cristalización tiene interés tanto desde el punto de vista técnico como científico. La gran mayoría de las propiedades mecánicas, eléctricas o magnéticas varían en función de la estructura del material. El control de estos procesos será de suma utilidad a la hora de obtener valores convenientes de las propiedades objeto de estudio.

Como se mencionó anteriormente, mediante la calorimetría diferencial de barrido se pueden estudiar, entre otros, los procesos de cristalización de los materiales. Generalmente, la cristalización de un sólido no se produce de forma instantánea en todo el volumen de la muestra, sino que suele ser un proceso que se desarrolla en dos etapas: una primera de nucleación del germen cristalino y una segunda de crecimiento de estos gérmenes. Esta cinética de cristalización puede ser representada mediante una ecuación general que describe la fracción de material transformado con el tiempo. Para ello supongamos un proceso de nucleación homogénea de frecuencia f (donde f representa el número de núcleos que se originan por unidad de tiempo y unidad de volumen no cristalizado del material) y de velocidad de crecimiento cristalino U .

El número de núcleos que se forman, por unidad de volumen, entre τ y $\tau+d\tau$ será:

$$d N_{\tau} = (1-\alpha) f d\tau \quad (2.1)$$

donde α representa la fracción cristalizada en el instante τ , y $(1-\alpha)$ representa la fracción de volumen no cristalizada.

Considerando un crecimiento m-dimensional de los núcleos con igual velocidad lineal de crecimiento U , la contribución a la fracción de material transformado en el instante $t > \tau$ será

$$d\alpha = dN_{\tau} F \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m = (1 - \alpha) F f \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m d\tau \quad (2.2)$$

donde F es un factor constante que depende de la forma de los cristales. ($F = 4\pi/3$ para un cristal esférico).

La fracción total cristalizada en el instante t se obtendrá considerando la contribución de todos los núcleos creados entre 0 y t :

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = F \int_0^t f \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m d\tau \quad (2.3)$$

Resolviendo la integral (2.3) obtenemos la fracción de volumen cristalizada en el tiempo t

$$\alpha = 1 - \exp \left[- F \int_0^t f \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m d\tau \right] \quad (2.4)$$

que nos permite conocer la evolución de la fracción cristalizada con el tiempo.

La ecuación (2.4) puede resolverse para casos particulares. Uno de estos casos es el que nos lleva a la conocida ecuación de Johnson-Melh-Avrami-Erofeev (JMAE)⁶. Si suponemos que tanto la frecuencia de nucleación como la velocidad de crecimiento son independientes del tiempo, lo que es bastante aproximado, ya que en general estos dos parámetros sólo dependen de la temperatura, y suponemos un proceso a temperatura constante, la integración de la ecuación nos lleva a

⁶ J.W. Christian. "The theory of Transformations in Metals and Alloys". Pergamon Press, Oxford. (1965).

$$\alpha = 1 - \exp\left[-\frac{FfU^m}{m+1}t^{m+1}\right] \quad (2.5)$$

que se suele reescribir como

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \quad (2.6)$$

donde K es la constante de velocidad y n el exponente cinético de la transformación, que puede ser entero o semientero y cuyo valor está relacionado con los mecanismos que controlan la cristalización. Valores del exponente $n = 3$ ó 4 se atribuyen a un crecimiento tridimensional de los núcleos, mientras que valores inferiores del exponente se interpretan en términos de crecimiento en una o dos dimensiones.

En forma diferencial, la ecuación de JMAE se escribe

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (2.7)$$

La expresión (2.7), que ha sido obtenida considerando que el proceso se realiza a temperatura constante, también se considera válida cuando el proceso se realiza en régimen de calentamiento continuo, aceptando la hipótesis de aditividad⁷. La forma más usual de la constante de velocidad $K(T)$ es la conocida ley de Arrhenius:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.8)$$

donde K_0 es un factor pre-exponencial, E es la energía de activación del proceso, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura

Una de las formas de determinar $K(T)$ es a partir del llamado método de Kissinger⁸. En este método se realizan barridos en régimen de calentamiento continuado

⁷ D.R. Mc Farlane. J. of Non-Cryst. Solids **53**, 61 (1982).

⁸ H.E. Kissinger. J.Res.NBS. **57** (1957) 217.

a diferentes velocidades de calentamiento y se estudia el desplazamiento del pico de la transformación en función de la velocidad de calentamiento. Partiendo de la expresión (2.7), y teniendo en cuenta que la velocidad de reacción en el pico de la transformación tiene un máximo, podemos imponer la condición de que la fracción transformada alcanza un máximo para un tiempo que llamaremos t_p y para una temperatura T_p .

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{t=t_p} = 0 \quad (2.9)$$

desarrollando la derivada a partir de (2.7)

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{t=t_p} = \left. \frac{df(\alpha)}{dt} \right|_{t=t_p} K(T_p) + \left. \frac{dK(T)}{dt} \right|_{t=t_p} f(\alpha_p) = 0 \quad (2.10)$$

Considerando una transformación tipo Arrhenius llegamos a

$$\frac{E\beta}{K_0RT_p^2} = \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) f'(\alpha_p) \quad (2.11)$$

donde β es la velocidad a la que se produce el calentamiento. Tomando logaritmos en ambos miembros de la expresión se llega a

$$\ln\left(\frac{E\beta}{K_0RT_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \ln(f'(\alpha_p)) \quad (2.12)$$

El término $\ln(f'(\alpha_p))$ es del orden de la unidad y mucho menor que $\frac{E}{RT_p}$ para las reacciones que tienen lugar en estado sólido, por lo que podemos aproximar la ecuación a la expresión dada por

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{RK_0}{E}\right) \quad (2.13)$$

El método de Kissinger está basado en la determinación de $K(T)$ a partir de la expresión (2.13). Si representamos $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ para las diferentes velocidades de calentamiento, la curva resultante es una recta, a partir de cuya pendiente podemos determinar la energía de activación del proceso.

Este es el análisis que se verifica cuando la transformación térmica del material ocurre por un proceso de nucleación y crecimiento de nuevas fases. Cuando la transformación del material ocurre por otros procesos la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ no tiene por qué ser una recta.

2.2.2. Difracción de rayos X

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas para verificar la disposición de los átomos de un sólido es la difracción de rayos X. Según la teoría elemental de la difracción⁹, cualquier objeto expuesto a la radiación se convierte en centro emisor de ondas de la misma frecuencia que la radiación incidente. Así pues, se podrá determinar la estructura de los materiales estudiando los diagramas de difracción de ondas que interaccionen con los átomos y que tengan una longitud de onda comparable con los espaciados atómicos (10^{-10} m).

Cuando sobre un material incide un haz de rayos X se observan máximos en la intensidad difractada para unas ciertas direcciones que satisfacen la ley de Bragg¹⁰. Esta ley puede expresarse como

$$2 d_{(hkl)} \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.14)$$

⁹ A. Guinier. "Theorie et Technique de la Radiocristallographie". Dunod, Paris. (1964). Pag. 482.

¹⁰ A. Guinier. "Theorie et Technique de la Radiocristallographie". Dunod, Paris. (1964). Pag. 482.

donde $d_{(hkl)}$ representa el espaciado interplanar correspondiente a la familia de planos (hkl) , θ es el ángulo que forma el haz incidente con dicha familia de planos, y λ la longitud de onda de la radiación utilizada.

Los difractogramas presentados han sido realizados en dos difractómetros, uno SIEMENS D-5000 del Instituto de Magnetismo Aplicado, que utiliza radiación K_{α} de Cobre de longitud de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ y monocromador de grafito (las condiciones de trabajo del equipo han sido siempre 40 kV y 30 mA), y otro SIEMENS D-5000 del Institut für Experimentalphysik, que utiliza radiación K_{α} de Cromo de longitud de onda $\lambda= 2.2910 \text{ \AA}$.

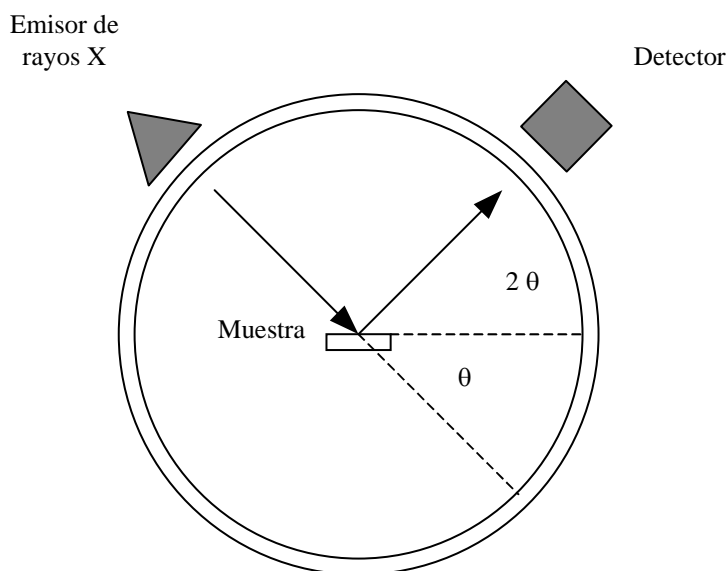


Figura 2.2.3. Esquema de funcionamiento de un difractómetro.

Los estudios realizados han consistido en la determinación de las fases cristalinas, los valores medios de los granos y los parámetros de red de las muestras después de someterlas a diferentes tratamientos térmicos.

Determinación de fases cristalinas

Para la identificación de fases cristalinas a través del diagrama de difracción se compara la posición y la relación de intensidades de los picos con los valores tabulados en la base de datos ASTM. La aparición de máximos de difracción con intensidades relativas distintas a las tabuladas indica la presencia de texturas o crecimientos preferenciales en la dirección correspondiente a ese máximo de difracción a lo largo de la dirección perpendicular al plano de la muestra.

Determinación de tamaño medio de grano

La relación (2.14) se verifica exclusivamente cuando nos encontramos en las llamadas condiciones ideales de Bragg, es decir, cuando tratamos con un cristal perfecto y de tamaño mayor que 1000 \AA , libre de tensiones y, además, la radiación que incide es monocromática. Pero generalmente estas condiciones no suelen ser las de trabajo. Una de las consecuencias de no trabajar bajo condiciones ideales es que se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción de Bragg.

El ensanchamiento de los picos de Bragg tiene varios orígenes, que se pueden resumir en dos:

- Ensanchamiento debido al instrumento de medida, como consecuencia de la divergencia del haz, tamaño de las lentes y ensanchamiento natural de la radiación incidente.
- Ensanchamiento debido a la naturaleza del material, fundamentalmente debido al tamaño del grano cristalino por debajo de 1000 \AA .

Ensanchamiento debido al instrumento

Podemos estimar el ensanchamiento del pico de difracción debido al equipo utilizado a partir de la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, $2(\Delta\theta)$ de una muestra patrón de K, con un tamaño de cristal superior a los 1000 \AA y libre de tensiones internas. Restando este ensanchamiento en la muestra patrón del experimental obtenido

para nuestra muestra, podemos obtener el ensanchamiento debido al tamaño de grano de la muestra¹¹:

$$2(\Delta\theta)_{\text{muestra}} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{\text{exper}}^2 - 2(\Delta\theta)_{\text{patron}}^2} \quad (2.15)$$

Efecto del tamaño de grano

El efecto del tamaño de grano cristalino se puede estudiar a partir de una ligera desviación de las condiciones ideales de Bragg. Como consecuencia del pequeño tamaño de los granos cristalinos existirán, con mayor probabilidad, familias de planos que formarán ángulos con la radiación incidente próximos al ángulo de Bragg correspondiente. La radiación reflejada por posiciones angulares cercanas a la posición exacta no se anula, dando lugar a un ensanchamiento y a una disminución de la amplitud del pico de difracción. La anchura a mitad de altura del pico de difracción puede ser relacionada con el tamaño de grano. Esta expresión, conocida como fórmula de Scherrer¹², viene dada por

$$D = \frac{0,9\lambda}{2(\Delta\theta) \cos \theta_0} \quad (2.16)$$

donde $2(\Delta\theta)$ representa la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, y θ_0 es la posición angular del máximo de difracción.

Efecto de la deformación sobre el ensanchamiento

Cuando la deformación del material no es uniforme o existen tensiones internas los planos reticulares se distorsionan de manera que el espaciado de un conjunto particular de planos (hkl) varía de un grano a otro y de una parte de la muestra a otra. Estas microdeformaciones producen un ensanchamiento de la línea de difracción.

¹¹ A. Guinier. "Theorie et Technique de la Radiocristallographie". Ed. Dunod, Paris. (1964). Pag. 482.

¹² A. Guinier. "Theorie et Technique de la Radiocristallographie". Ed. Dunod, Paris. (1964). Pag. 464.

Supongamos que, por la existencia de deformaciones, la distancia interplanar varía una cantidad Δd . Diferenciando en la ley de Bragg podemos expresar la deformación $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$, como¹³

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cot \theta_0 \Delta \theta}{2} \quad (2.17)$$

donde $\Delta \theta$ es la mitad de la altura del máximo de difracción y θ_0 es la posición angular del máximo de difracción.

Las expresiones (2.16) y (2.17) nos permiten obtener el tamaño de grano y el estado de deformación del material, respectivamente. No obstante, para poder calcular estos dos parámetros a partir de un difractograma experimental debemos de tener en cuenta varios aspectos. En primer lugar debemos utilizar radiación monocromática, lo cual no supone problema alguno en nuestro caso ya que los difractómetros utilizados permiten separar las dos componentes de la radiación K_α . Por otro lado, al deducir estas dos expresiones se ha considerado que el ensanchamiento es asignado exclusivamente a uno de los dos factores, bien debido al tamaño del cristal o bien a las tensiones internas aunque el ensanchamiento es, en general, debido a ambos factores.

Determinación de parámetro de red.

Una de las aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de los parámetros de red de las fases cristalinas del material estudiado. A partir de la posición angular de los máximos de difracción correspondientes a una fase cristalina determinada, y mediante la ley de Bragg (2.14), se pueden conocer las distancias entre los planos (hkl) de una misma familia y, por tanto, el parámetro de red de dicha fase. Para el sistema cúbico la relación entre la distancia interplanar de la familia de planos (hkl) y el parámetro de red viene dada por la expresión

¹³ B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction". Ed. Addison Wesley.

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.18)$$

La magnitud medida experimentalmente es el ángulo de la reflexión de Bragg, θ , mientras que la determinación del parámetro de red se realiza a partir del $\sin(\theta)$. Dado que el $\sin(\theta)$ varía muy lentamente con θ cuando nos encontramos en las proximidades de 90° , podríamos obtener una medida precisa del parámetro siempre que estuviéramos considerando reflexiones cerca de $\theta = 90^\circ$.

El método utilizado en este trabajo ha consistido en la incorporación a la muestra de un patrón en forma de polvo, que en todos los casos ha sido silicio metálico. A partir de las reflexiones de la sustancia patrón se obtiene una curva de calibración del equipo. Esta curva se utiliza para encontrar el ángulo θ “verdadero” correspondiente a cada línea de difracción procedente de la muestra. Una vez conocidos los ángulos “verdaderos” se utilizó un programa iterativo de refinamiento de parámetros de red, AFFMA¹⁴, para determinar los parámetros.

Una de las ventajas de este método es que prácticamente eliminamos la influencia de los errores sistemáticos en la medida, ya que estos afectan por igual a las líneas correspondientes al patrón y a la muestra. De la misma forma, podemos corregir el desplazamiento que se produce en las líneas de difracción debido a que la muestra no esté en el eje del difractómetro.

2.2.3. Espectroscopia Mössbauer

Principios básicos

La espectroscopia Mössbauer se basa en la absorción resonante de radiación γ por núcleos atómicos. El efecto Mössbauer fue descubierto en 1957 por Rudolph

¹⁴ Steward (1970). Modificado por J. Rodríguez Carvajal (1985).

Mössbauer¹⁵ cuando realizaba experimentos para su tesis doctoral. Por este descubrimiento le fue otorgado el Premio Nobel en 1961.

Los procesos de absorción resonante son ampliamente conocidos en espectroscopia atómica y consisten en la cesión de energía, en forma de radiación electromagnética, por parte de un núcleo con una energía superior a la del estado fundamental al pasar a su estado fundamental, a otro núcleo de la misma especie. Este núcleo absorbe completamente la radiación emitida por el primero, alcanzando el mismo estado energético del núcleo emisor.

Según el principio de incertidumbre de Heisenberg, la incertidumbre en energía (Γ) de un nivel energético dado depende de la vida media (τ) del estado:

$$(\Delta E) = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.19)$$

donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, y h es la constante de Plank.

Para el caso del núcleo de ^{57}Fe con un estado excitado de 14.4 KeV y un tiempo de vida media $\tau = 1.43 \cdot 10^{-7}$ s, Γ toma un valor de $5 \cdot 10^{-9}$ eV, lo que equivale a una anchura relativa de

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Gamma}{E} = 3 \cdot 10^{-13} \quad (2.20)$$

En un proceso de emisión de radiación por un núcleo excitado, las leyes de conservación de la energía y de la cantidad de movimiento conducen a las siguientes expresiones

$$E_\gamma = E_0 - E_r \quad (2.21)$$

¹⁵ R.L. Mössbauer. Z. Physik, **151**, 124 (1958).

donde E_γ es la energía del fotón emitido, E_0 es la energía de la transición y E_r es la energía de retroceso del núcleo, y

$$p_n = p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} \quad (2.22)$$

donde p_n es el momento de retroceso del núcleo, p_γ es el momento del fotón y c es la velocidad de la luz.

Ya que las energías de retroceso del núcleo de masa M que se consideran son bastante pequeñas ($E_r \ll Mc^2$), podemos escribir

$$E_r = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2.23)$$

La energía de retroceso (E_r) calculada según (2.23) para el ^{57}Fe es de $1.95 \cdot 10^{-3}$ eV. Un núcleo en estado fundamental absorbe radiación para pasar a un nivel excitado si la energía del fotón es igual a

$$E_\gamma = E_0 + E_r \quad (2.24)$$

Las líneas de absorción y emisión en una transición nuclear están separadas por una energía de $2 E_r \approx 4 \cdot 10^{-3}$ eV, valor que es del orden de 10^6 veces mayor que la anchura natural de línea Γ . Ambas transiciones no solapan en energías, y como consecuencia los procesos de resonancia no pueden observarse (Figura 2.2.3.1.). Por el contrario, en una transición atómica E_r es mucho menor que Γ , permitiendo de este modo la resonancia.

Los órdenes de magnitud de las energías que entran en juego en la resonancia nuclear y atómica pueden compararse en la Tabla 2.2.3.1.

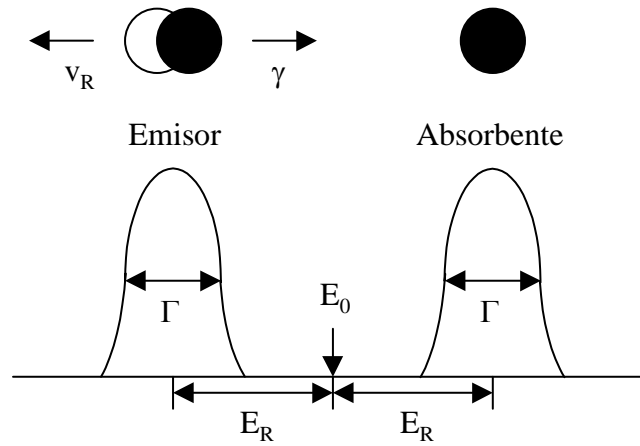


Figura 2.2.3.1. La absorción resonante no es posible cuando la energía de retroceso es mayor que la anchura de la línea del rayo γ

	Transiciones Atómicas	Transiciones Nucleares
E_0 (eV)	1	10^4
τ (s)	10^{-8}	10^{-7}
Γ (eV)	10^{-8}	10^{-9}
E_r (eV)	10^{-12}	10^{-3}

Tabla 2.2.3.1. Orden de magnitudes físicas que intervienen en las transiciones atómicas ópticas y nucleares.

Este hecho parece indicar que la resonancia en transiciones nucleares sólo podría ocurrir si de algún modo se compensase esta energía que separa ambas transiciones. Entre otras se utilizan dos formas de intentar mejorar el solapamiento:

- Mediante el movimiento del emisor respecto del absorbente. Por efecto Doppler, si el núcleo emisor está en movimiento la energía del fotón emitido se desplaza en primer orden de aproximación según

$$E_\gamma = E_0 - E_r + E_D \quad (2.25)$$

donde E_D viene dada por

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \cos \alpha \quad (2.26)$$

siendo α el ángulo entre el momento del átomo emisor y el fotón emitido.

- Aumentando la temperatura del emisor y del absorbente. La agitación térmica provoca un ensanchamiento de ambas líneas. Es posible solapar ambas líneas, aunque la efectividad del proceso disminuye. El ensanchamiento sólo puede dar lugar a una intersección pequeña entre ambas curvas.

En 1958 R. Mössbauer observó que la absorción resonante por núcleos atómicos aumentaba a baja temperatura. El extraño fenómeno parecía indicar que tanto la emisión como la absorción de radiación γ ocurría sin retroceso de los núcleos.

El modo como la energía de retroceso puede comunicarse a los núcleos está determinado por el hecho de que estos forman parte de un sólido. La energía de retroceso, proporcional al cuadrado de la energía del fotón según (2.23), puede comunicarse de distinta manera a los núcleos ligados.

- Si $E_\gamma \gg 1$ MeV. La energía de retroceso es mayor que la energía necesaria para romper los enlaces atómicos y provoca que estos escapen de su posición en la red. Para un sólido la energía umbral de desplazamiento es del orden de 10 - 50 eV.
- Si $E_\gamma \approx 50$ KeV - 1 MeV. La energía de retroceso es menor que la de ligadura pero mayor o similar a la energía característica de vibración de la red. La energía de retroceso comunica a los átomos de la red una energía de vibración adicional.
- Si $E_\gamma \approx 5$ - 150 KeV, entonces $E_\gamma \approx 10^{-3}$ eV y la energía de retroceso no puede comunicarse como energía de vibración de modo continuo, sino como

múltiplo de una cantidad fundamental, el fonón. La cuantificación de la energía de vibración se visualiza para pequeñas energías. Así, una $E_r \approx 10^{-3}$ eV es insuficiente para excitar un solo fonón de la red. La energía se transmite de modo despreciable a todo el sólido debido a su gran masa.

Factor f

El efecto Mössbauer fue interpretado como absorción resonante sin retroceso de los núcleos. Se define el factor f como la probabilidad de que un núcleo experimente transiciones sin retroceso.

Según el modelo de Einstein, existe una única frecuencia propia ω_E de vibración de los átomos. Estos se comportan como un oscilador armónico cuántico, con niveles energéticos separados $\hbar\omega_E$. Los sucesos en los que hay retroceso transmitirán una energía para excitar vibraciones atómicas, que puede expresarse como

$$E_r = (1 - f)\hbar\omega_E \quad (2.27)$$

o lo que es lo mismo

$$f = 1 - \frac{E_r}{\hbar\omega_E} \quad (2.28)$$

Suponiendo que la energía cinética media por grado de libertad es la misma que para un gas ideal y que también es igual a la energía potencial media, podemos escribir la energía total.

$$E_T = k_B T = \frac{M \langle v^2 \rangle}{2} + \frac{M \langle x^2 \rangle \omega_E^2}{2} = M \omega_E^2 \langle x^2 \rangle \quad (2.29)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es el valor cuadrático medio de la amplitud de vibración en la dirección de propagación de la radiación. La energía total de vibración está cuantizada según el modelo de Einstein:

$$E_T = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_E \quad (2.30)$$

Igualando (2.29) y (2.30), para el nivel energético fundamental ($n=0$) obtenemos

$$\omega_E = \frac{\hbar}{2M \langle x^2 \rangle} \quad (2.31)$$

Por otra parte, la energía de retroceso del núcleo puede expresarse en función del momento del fotón incidente, k :

$$E_r = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (2.32)$$

Sustituyendo (2.31) y (2.32) en (2.29), la probabilidad de que un núcleo experimente transiciones libres de retroceso, vendrá dado por:

$$f = 1 - k^2 \langle x^2 \rangle \quad (2.33)$$

Un tratamiento más exacto¹⁶ del problema llevaría a:

$$f = \exp^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (2.34)$$

Para el ^{57}Fe el factor f es 0.91 a temperatura ambiente. De la ecuación (2.34) podemos extraer las siguientes conclusiones

- El número de transiciones sin retroceso del núcleo depende de la energía del fotón ($E_\gamma \approx k^2$). El factor f , para altas energías ($E_\gamma > 150 \text{ KeV}$), se hace despreciable.

¹⁶ W.I.Goldanski, R.H.Herber (Eds.). "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy". Academic Press. (1984)

- La resonancia será mayor para pequeñas amplitudes de vibración $\langle x^2 \rangle$.
 - La resonancia es mayor a bajas temperaturas, entendiendo por bajas temperaturas las que están por debajo de las temperaturas de Einstein (o Debye). Para el Fe la temperatura de Debye es de 470 K.
 - La amplitud de vibración disminuye con la intensidad de los enlaces atómicos. Por esta razón el factor f aumenta cuando un material amorfo cristaliza.

Podemos resumir este apartado subrayando que es posible observar procesos de emisión y absorción de radiación γ por núcleos atómicos idénticos debido a que existen transiciones sin retroceso de los núcleos. La anchura de la línea energética es extremadamente fina y coincide con la anchura natural ($\Gamma = 10^{-9}$ eV). La resolución en energías viene dada por la expresión (2.19) y es del orden de 10^{-13} , que nos permite resolver los desdoblamientos de los niveles energéticos que producen las interacciones hiperfinas.

Para un estudio más completo pueden consultarse los libros de U. Gonser¹⁷ y de G.K. Wertheim¹⁸.

Bases de la técnica de espectroscopia

El efecto Mössbauer es la base de la espectroscopia que lleva su nombre, y que permite estudiar la estructura hiperfina de los átomos en los sólidos. Las interacciones hiperfinas producen un desplazamiento y/o desdoblamiento de los niveles nucleares. Para explicar el efecto consideremos un núcleo, por ejemplo de ^{57}Fe , que va a ser en este caso el material radiactivo que vamos a utilizar en nuestros experimentos. El núcleo emite una única línea Mössbauer al desexcitarse desde su primer estado excitado a su estado fundamental. Si el núcleo absorbente presenta un entorno distinto al del núcleo emisor, como consecuencia de estas interacciones sus niveles nucleares estarán

¹⁷ U. Gonser. (Editor). "Mössbauer Spectroscopy". Springer-Verlag. (1975).

¹⁸ G.K. Wertheim, "Mössbauer Effect". Academic Press. (1964).

desplazados o desdoblados. La resonancia no se observará a menos que se consiga modificar la energía del fotón emitido. Esto se logra por el movimiento de la fuente emisora respecto al material absorbente, desplazando de este modo la línea de emisión por efecto Doppler. La velocidad necesaria suele ser de pocos mm/s. Así, variando esta velocidad, se varía la energía de los fotones en un determinado intervalo, lo que nos permite resolver la estructura hiperfina.

Interacciones hiperfinas

Los desdoblamientos hiperfinos aparecen de las interacciones entre los núcleos atómicos y los campos magnéticos y eléctricos que los perturban. Existen tres interacciones fundamentales.

- Interacción monopolar eléctrica: Desplazamiento Isomérico.
- Interacción cuadrupolar eléctrica: Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico.
- Interacción magnética: Desdoblamiento Zeeman.

Desplazamiento Isomérico

La interacción monopolar eléctrica consiste en la interacción electrostática entre la distribución uniforme, no puntual, de carga nuclear y los electrones que presentan cierta probabilidad de encontrarse en el núcleo. Esta interacción produce un desplazamiento en energías tanto del nivel fundamental como del excitado (figura 2.2.3.2.), que viene dado por¹⁹:

$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)| \langle r^2 \rangle \quad (2.35)$$

donde Ze representa la carga nuclear, $|\Psi(0)|$ la densidad electrónica del núcleo y $\langle r^2 \rangle$ el valor esperado del cuadrado del radio nuclear. El valor de $\langle r^2 \rangle$ es distinto en cada

¹⁹ J.P. Adlof. “Introduction a la Spectrometrie Mössbauer”. Curso de Tercer Ciclo. Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, (1972).

estado excitado, por lo que el desplazamiento energético δE será diferente en cada estado nuclear.

Por lo tanto, en una transición nuclear entre el estado excitado (e) y el fundamental (f), el desplazamiento isomérico resultante será:

$$(\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)| [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f] \quad (2.36)$$

En un experimento Mössbauer, lo que se observa es el desplazamiento isomérico entre la fuente (F) y el absorbente (A). Suponiendo el núcleo como una esfera de carga uniforme y radio R, el desplazamiento de la línea de absorción puede expresarse como²⁰

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} [|\Psi_A(0)| - |\Psi_F(0)|] \quad (2.37)$$

donde $\Delta R/R$ es el cambio relativo en el radio entre el estado excitado y el fundamental, y el término entre corchetes representa la diferencia en la densidad total de electrones en la posición del núcleo, entre los isótopos de la fuente (F) y del absorbente (A). El radio nuclear del ^{57}Fe en el estado excitado es más pequeño que en el estado fundamental, por lo que ΔR es negativo.

Los electrones *s* son los únicos que tienen cierta probabilidad de penetrar en el núcleo. El desplazamiento isomérico es sensible al estado de los electrones *s* de las capas de valencia y a la contribución de estos a los enlaces químicos. Además, los electrones internos de las capas *d* y *p*, debido a un efecto de apantallamiento sobre los electrones *s*, pueden también modificar δ . En este caso el espectro Mössbauer consiste en una línea de resonancia desplazada respecto al cero de velocidades (Figura 2.2.3.2.).

²⁰ J.P. Adlof. "Introduction a la Spectrometrie Mössbauer". Curso de Tercer Ciclo. Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, (1972).

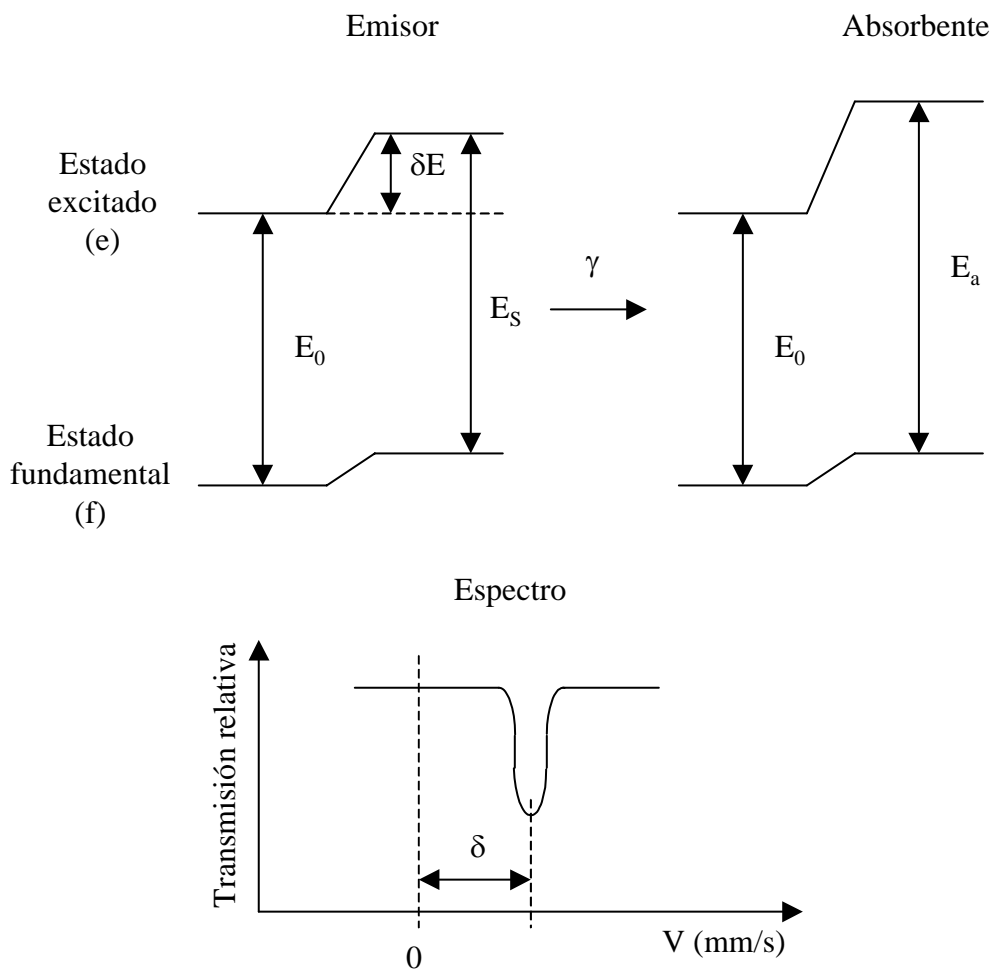


Figura 2.2.3.2. Desplazamiento de los niveles nucleares debido a la interacción monopolar eléctrica y espectro Mössbauer correspondiente.

Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

La interacción cuadrupolar eléctrica consiste en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo, representado por eQ , y el gradiente del campo eléctrico en la posición que este ocupa. Esta interacción produce un desdoblamiento en la línea de absorción que es proporcional a la intensidad y a la ausencia de simetría del campo eléctrico cristalino. Nos informa de la simetría del entorno del átomo resonante. Si el átomo resonante se encuentra en un entorno de cargas con simetría cúbica, el desdoblamiento cuadrupolar (E_Q) será cero.

El momento cuadrupolar eléctrico del núcleo proviene de su falta de esfericidad y es distinto de cero si el espín es superior a 1/2. El gradiente de un campo eléctrico E , que deriva de un potencial según $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, es un tensor que puede ser diagonalizado tomando un sistema de coordenadas adecuado, escogido de forma que $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$, donde V_{zz} es la componente principal del tensor gradiente y las distintas componentes del tensor son:

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad V_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \quad V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (2.38)$$

La interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente del campo eléctrico da lugar al desdoblamiento de los niveles nucleares en subniveles con energías²¹

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.39)$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

donde $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, $0 \leq \eta \leq 1$, es el parámetro de asimetría

Para el ^{57}Fe el efecto de la interacción cuadrupolar se muestra en la Figura 2.2.3.3. El estado fundamental no se desdobla debido a que, como se ha señalado anteriormente, para estados nucleares con $I = 1/2$, Q es cero. El estado excitado $I = 3/2$ se desdobla en dos niveles degenerados. Para el caso en el que el gradiente de campo eléctrico presenta simetría axial ($\eta = 0$), la energía de dichos niveles vendrá dada por

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4} \quad \text{para } I = 3/2, \quad m_I = \pm 3/2 \quad (2.40)$$

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4} \quad \text{para } I = 3/2, \quad m_I = \pm 1/2$$

²¹ J.P. Adlof. "Introduction a la Spectrometrie Mössbauer". Curso de Tercer Ciclo. Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, (1972).

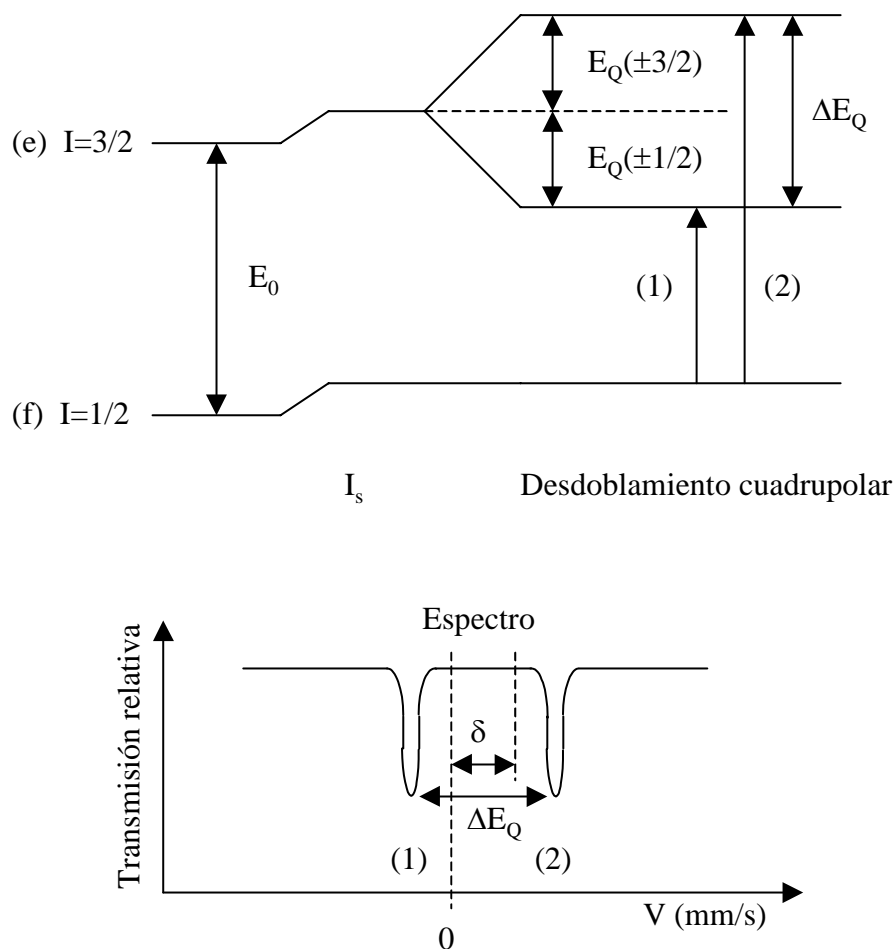


Figura 2.2.3.3. Desdoblamiento de los niveles nucleares debido a la interacción cuadrupolar eléctrica y espectro Mössbauer correspondiente.

En el espectro Mössbauer se observarán dos líneas resonantes correspondientes a las dos transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Es lo que se conoce con el nombre de doblete cuadrupolar, siendo $\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2}$ la distancia entre ambas líneas.

Desdoblamiento Zeeman

Todo núcleo con espín mayor que cero posee un momento dipolar magnético (μ), no nulo. Este interactúa con los campos magnéticos existentes en la posición del núcleo. Como consecuencia se produce el desdoblamiento Zeeman de los niveles fundamental y excitado. El hamiltoniano de la interacción es:

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (2.41)$$

donde μ_n es el magnetón nuclear, \vec{I} el espín nuclear y \vec{H} es el campo magnético en la posición del núcleo.

Esta interacción desdobra el estado nuclear de espín $I > 0$ en $(2I+1)$ subniveles no degenerados con energías dadas por los autovalores

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g\mu_n H m_I \quad (2.42)$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

donde g representa el factor nuclear de Landé.

El efecto Zeeman en el ^{57}Fe desdobra el estado fundamental $I = 1/2$ en dos subniveles, mientras que el estado excitado $I = 3/2$ lo desdobra en cuatro. Las transiciones permitidas siguen las reglas de selección para transiciones magnéticas nucleares, $\Delta I = 1$, $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Se observan seis transiciones permitidas que se visualizan en el sextete del espectro (Figura 2.2.3.4.)

El campo magnético en el núcleo procede de diferentes contribuciones²²

- *Término de contacto de Fermi, H_c .* Es el campo magnético producido por la densidad de espín electrónico del núcleo.

$$H_c = \frac{-16\pi}{3} \mu_B \sum_i (s_i^\uparrow - s_i^\downarrow) \quad (2.43)$$

donde s^\uparrow y s^\downarrow representan las densidades de espín de los electrones en el núcleo y μ_B representa el magnetón de Bohr. Este término puede ser distinto

²² J.P. Adlof. "Introduction a la Spectrometrie Mössbauer". Curso de Tercer Ciclo. Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, (1972).

de cero, aunque los átomos presenten la capa s llena. Los metales de transición poseen la capa $3d$ incompleta. La interacción de canje entre la capa $3d$ con s^\uparrow y los electrones s con s^\uparrow es atractiva, mientras que es repulsiva con los electrones s con s^\downarrow . Esta interacción introduce una polarización neta de espín de los electrones s en el núcleo, y por lo tanto un campo magnético de contacto de Fermi no nulo.

- *Término orbital, H_L .* Es el campo magnético producido en el núcleo debido al movimiento orbital de los electrones. Si L_i es el momento orbital del electrón i :

$$H_L = -2\mu_B \sum_i \frac{L_i}{r_i^3} \quad (2.44)$$

- *Término dipolar, H_D .* Es el campo magnético debido a la interacción magnética dipolar de los momentos magnéticos de espín de los electrones fuera del núcleo y viene dado por la expresión

$$H_D = -2\mu_B \sum_i \left[3 \frac{r_i(r_i s_i)}{r_i^5} - \frac{s_i}{r_i^3} \right] \quad (2.45)$$

Las transiciones Zeeman presentan además, una dependencia angular; las intensidades de las seis líneas son función del ángulo (θ) que forma la dirección del campo magnético en el núcleo y la dirección de propagación de la radiación γ . En la Tabla 2.2.3.2. se resume dicha dependencia angular.

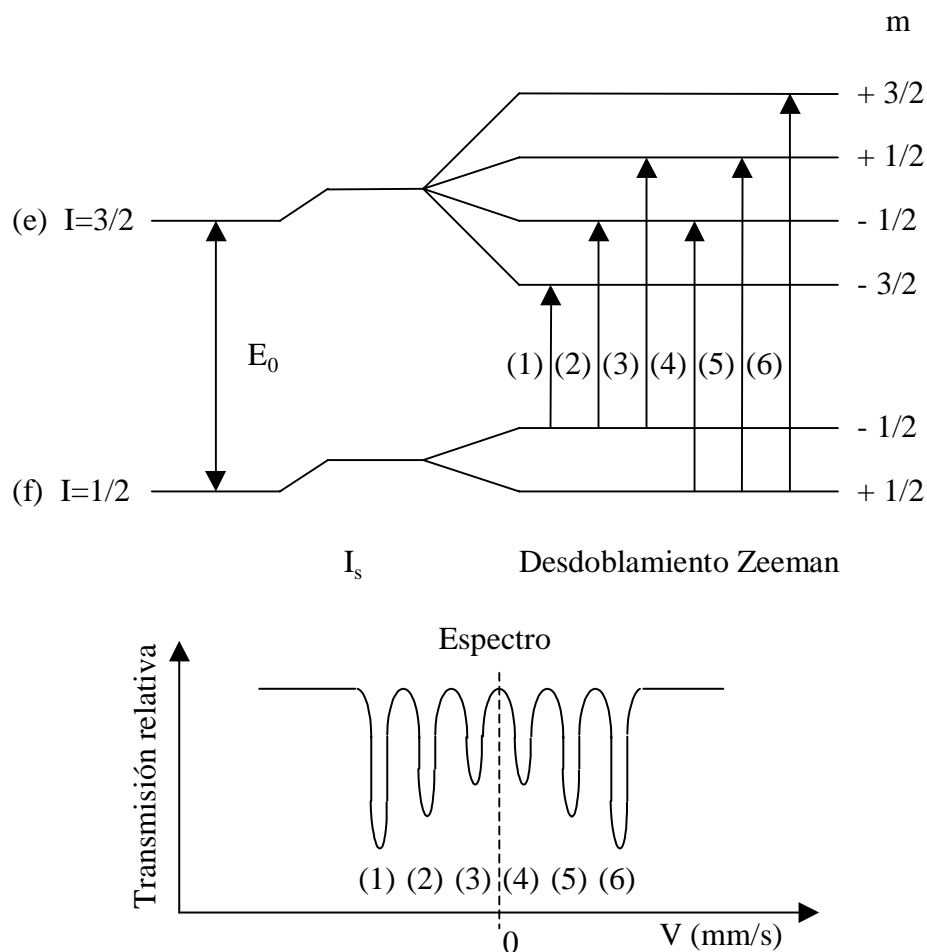


Figura 2.2.3.4. Desdoblamiento de los niveles nucleares debido a la interacción magnética y espectro Mössbauer.

Transición	Δm	líneas	Dependencia angular
$1/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	1,6	$3/4(1+\cos^2\theta)$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	2,5	$\sin^2\theta$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	3,4	$1/4(1+\cos^2\theta)$

Tabla 2.2.3.2. Dependencia angular de las transiciones permitidas en desdoblamiento Zeeman.

En el caso de incidencia de la radiación normal al plano del absorbente, las intensidades relativas de las líneas pueden tomar los valores extremos representados en la Tabla 2.2.3.3, indicando la existencia de orientaciones preferenciales del campo magnético hiperfino.

Intensidad relativa	Textura
3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3	distribución al azar
3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3	perpendicular al plano de la muestra
3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3	contenida en el plano de la muestra

Tabla 2.2.3.3. Intensidades relativas de las transiciones permitidas en el desdoblamiento Zeeman, para el caso de incidencia normal de la radiación γ

Montaje experimental

El montaje experimental utilizado es de la casa Halder Elektronik GmbH. y los componentes básicos para la obtención de un espectro Mössbauer son, como puede verse en el esquema de la Figura 2.2.3.5.

- Fuente radiactiva
- Transductor
- Absorbente
- Detector
- Sistema electrónico de almacenamiento de datos

Fuente radiactiva

La fuente es de ^{57}Co encapsulada en matriz de Rh, cuyos niveles nucleares no se hallan desdoblados, por lo que obtenemos una única línea de emisión. El ^{57}Co , mediante un proceso de captura electrónica, pasa a ^{57}Fe excitado. Al desexcitarse emite, entre otras, radiación de 14.4 KeV de energía, que separa el primer estado excitado ($I=3/2$) del fundamental ($I=1/2$). Esta línea energética es la utilizada en la espectroscopia.

Transductor

El movimiento de la fuente, que modifica la energía de los fotones emitidos, se consigue mediante un transductor electromagnético, que mueve la fuente con aceleración de módulo constante según una onda triangular. En cada periodo se barre dos veces todo el rango de velocidades requerido.

En la Ecuación 2.46 puede verse como la energía de los fotones es incrementada en primer orden de aproximación por efecto Doppler y cual es el intervalo de energías, centrado en 14.4 KeV, utilizado usualmente en los experimentos

$$E_{\gamma} = E_0 \pm E_0 v/c \Rightarrow E_{\gamma} = (14400 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{eV} \quad (2.46)$$

$$\Delta v_{\text{max}} = 10 \text{ mm/s}$$

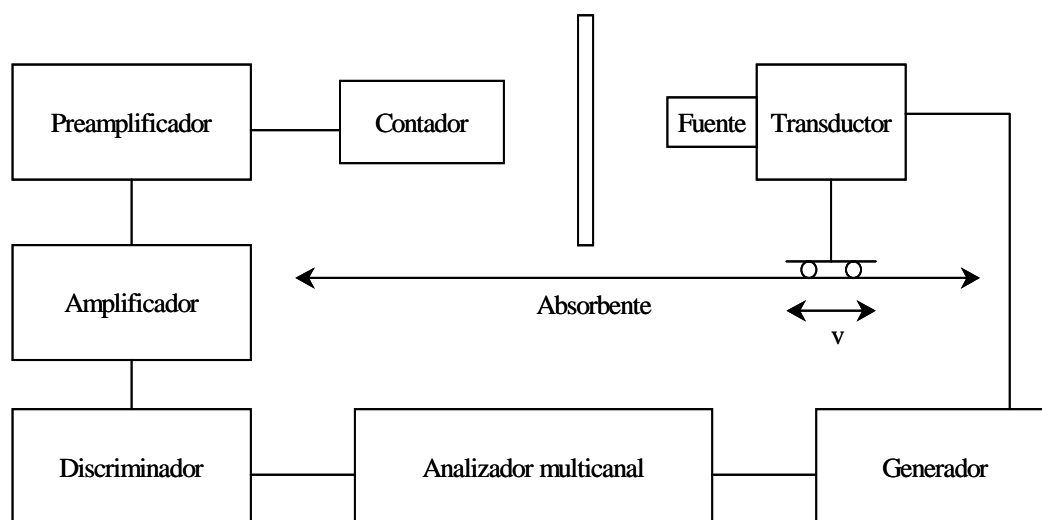


Figura 2.2.3.5. Esquema del montaje experimental de espectrómetro Mössbauer.

Absorbente

El material objeto de estudio, cintas de aproximadamente $20\mu\text{m}$ de espesor, se fija con grasa de vacío sobre Maylar, lámina de plástico transparente a la radiación, perpendicular al haz de radiación.

Detector

La detección de la intensidad transmitida se mide mediante un contador proporcional de Xe que trabaja a una tensión de 2 kV.

Sistema electrónico de almacenamiento de datos

Consta de los siguientes elementos:

- Preamplificador. La señal eléctrica a la salida del detector es muy pequeña. El preamplificador adapta las impedancias entre el detector y el amplificador para que la señal procedente del detector no se atenúe.
- Amplificador: Amplifica la señal que llega al discriminador.
- Discriminador de energías: Por medio de unas ventanas electrónicas, que discriminan los pulsos eléctricos según su amplitud, se seleccionan del espectro total de la fuente los fotones con energías alrededor de 14.4 KeV. Esta discriminación no es la causante de la resolución característica de la espectroscopia Mössbauer.
- Convertidor analógico-digital: Transforma los pulsos analógicos en pulsos digitales TTL.
- Analizador multicanal: Está sincronizado con el movimiento del transductor. Su funcionamiento puede explicarse del siguiente modo. En un cierto tiempo t_1 la fuente radiactiva adquiere una velocidad v_1 . La energía transmitida durante t_1 va a un determinado canal del analizador. Seguidamente, durante un intervalo de tiempo t_2 , la velocidad aumenta hasta v_2 , y lo transmitido durante t_2 irá al siguiente canal del analizador. En un periodo de movimiento del transductor se recorrerán los 512 canales del multicanal. En la pantalla del multicanal aparecerá el espectro por duplicado, ya que en un periodo del movimiento del multicanal se barre dos veces el mismo intervalo de energías.

Análisis de datos

Del analizador multicanal se transmiten los datos experimentales del espectro, el número de cuentas recogidas en cada canal, a un ordenador, donde se procederá al tratamiento de los mismos.

Los espectros obtenidos se analizan mediante ajustes que permiten calcular los parámetros hiperfinos (desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y Zeeman). En general, un espectro experimental será la suma de diferentes subespectros correspondientes a distintas fases cristalinas o a sitios no equivalentes de los átomos resonantes de Fe. Además, el espectro puede estar constituido por fases correspondientes a átomos de Fe estructuralmente desordenados (materiales amorfos ferromagnéticos); en ellos los átomos resonantes se encuentran en un gran número de posiciones no equivalentes. En este caso es necesario utilizar distribuciones de valores de los parámetros hiperfinos.

Los datos experimentales han sido ajustados mediante el programa NORMOS, en sus dos versiones: DIST y SITE. El programa NORMOS fue desarrollado por Brand²³ y colaboradores basándose en el modelo desarrollado por Billiard y Chamberod²⁴. Un espectro simple de un núcleo de Fe está formado por seis líneas lorentzianas y tiene la expresión:

$$f(\nu) = \sum_{i=1}^6 \frac{I_i}{1 + \left[\frac{\nu - \alpha_i H \pm \Delta + \delta}{\Gamma} \right]^2} \quad (2.47)$$

donde:

- I_i son las intensidades de las líneas iguales dos a dos, y cumplen las relaciones representadas en la Tabla 2.2.3.3.

²³ R.A. Brand, J. Lauer, D.M. Herlach. J. Phys. F. Met. Phys. **14**, 155 (1984).

²⁴ L. Billard, A. Chamberod. Solid State Comm. **17**, 113 (1975).

- Δ es el desplazamiento cuadrupolar, el signo positivo se refiere a las líneas $i=1$ e $i=6$ y signo negativo al resto de las líneas.
- δ es el desplazamiento isomérico.
- H es el campo hiperfino y α_i son las constantes del desdoblamiento magnético.

$$\alpha_6 = -\alpha_1 = 16147 \cdot 10^{-6} \text{ mms}^{-1}/\text{kOe}.$$

$$\alpha_5 = -\alpha_2 = 9344 \cdot 10^{-6} \text{ mms}^{-1}/\text{kOe}.$$

$$\alpha_4 = -\alpha_3 = 2 \alpha_5 - \alpha_6$$

Los espectros experimentales compuestos de un número discreto de subespectros descritos según la Ecuación 2.33, se han analizado utilizando la versión para materiales cristalinos SITE.

Los espectros Mössbauer de los materiales amorfos aparecen como líneas anchas (unas cinco veces la anchura natural del Fe), debido a una continua o casi continua distribución de parámetros hiperfinos. Se han utilizado muchos métodos para evaluar la función distribución $P(H)$ (en el caso de que H sea la variable hiperfina). Entre otros podemos mencionar a Varret²⁵ y colaboradores (1971), Window²⁶ (1971) y Hesse y Rübartsch²⁷ (1974). El programa DIST, utilizado para el estudio de este tipo de materiales, fue desarrollado por Brand y está basado en el método propuesto por Billard y Chamberod desarrollado para el estudio de los espectros asimétricos de Fe-Ni policristalino en la región Invar²⁸. Las asimetrías en las intensidades de las líneas (dejan de ser iguales dos a dos) se observan en los espectros de los materiales amorfos. Si llamamos Γ_i al área de las líneas de absorción las asimetrías que normalmente aparecen son:

²⁵ F. Varret, A. Gerardy, P. Imbert. Phys. State Solidy. **43**, 723 (1971).

²⁶ B. Window. J. Phys. E. Sci. Instrum. **4**, 401 (1971).

²⁷ J. Hesse, A. Rübartsch. J. Phys. E. Sci. Instrum. **7**, 526 (1974).

²⁸ R.A. Brand, J. Lauer, D.M. Herlach. J. Phys. F. Met. Phys. **12**, 259 (1983).

$$\Gamma_1 > \Gamma_6, \Gamma_2 < \Gamma_5, \Gamma_3 < \Gamma_4 \quad \text{ó} \quad \Gamma_1 < \Gamma_6, \Gamma_2 > \Gamma_5, \Gamma_3 > \Gamma_4 \quad (2.48)$$

$$\Gamma_1 > \Gamma_6, \Gamma_2 > \Gamma_5, \Gamma_3 > \Gamma_4 \quad \text{ó} \quad \Gamma_1 < \Gamma_6, \Gamma_2 < \Gamma_5, \Gamma_3 < \Gamma_4 \quad (2.49)$$

La más usual, descrita en la relación (2.44), corresponde a un efecto fuerte de correlación entre el efecto cuadrupolar y el campo magnético creado por los átomos vecinos. Las asimetrías descritas en la expresión (2.45) son debidas a una correlación entre los cambios locales del desplazamiento isomérico y cambios en el campo magnético hiperfino simétrico.

En la base de los programas de ajuste utilizados se encuentran los siguientes conceptos definidos por Billard y Chamberon para aleaciones desordenadas de Fe-Ni²⁹.

- *Desplazamiento cuadrupolar.* Como consecuencia de la distribución al azar de los átomos de Fe y Ni en el material, el entorno de un núcleo dado de Fe no será cúbico, apareciendo un gradiente de campo eléctrico. Este hecho se tiene en consideración definiendo un factor de estructura $S(p)$ bajo la hipótesis de parámetro de asimetría $\eta=0$.

$$S(p) = \sum_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) \quad (2.50)$$

donde la suma se extiende a los vecinos más cercanos de un átomo central de Fe dado, y θ_i es el ángulo formado por el eje del cuadrupolo y la dirección del momento magnético local. El desplazamiento cuadrupolar de las líneas de absorción Zeeman queda definido en términos de este parámetro adimensional como $\Delta=\omega S$, donde ω es una constante que debe de ser ajustada.

- *Campo efectivo.* La evaluación exacta del campo efectivo (H) requiere el conocimiento de los campos de contacto de Fermi, orbital y dipolar descritos con anterioridad. Otro camino es hacer la suposición de que H está constituida por dos contribuciones de igual dirección.

²⁹ R.A. Brand, J. Lauer, D.M. Herlach. J. Phys. F. Met. Phys. **12**, 259 (1983).

$$H = H_0 + H' \quad (2.51)$$

siendo H' la contribución al campo efectivo que depende del entorno local del átomo resonante y H_0 la contribución del resto. El campo H' depende del número de átomos de Fe vecinos más próximos (p), y de su colocación espacial.

$$H' = h_{1p}(p - \langle p \rangle) + h_{2p}S(p) \quad (2.52)$$

donde

- $\langle p \rangle$ es el valor medio de vecinos más próximos, p .
- h_{1p} es el campo magnético simétrico correlacionado a los cambios en el desplazamiento isomérico local I_p .
- h_{2p} es el campo magnético dipolar correlacionado al desplazamiento cuadrupolar, ya que ambos son proporcionales al factor de estructura $S(p)$.

En el espectro Mössbauer de una muestra amorfa se puede describir, partiendo del espectro simple de Fe y teniendo en cuenta lo expuesto arriba

$$f(v) = \sum_{i=1}^6 I_i \sum_{p=1}^{12} P(p) \sum_{S(p)} \frac{Q[p, S(p)]}{1 + \left[\frac{v - v_{i,p}[S(p)]}{\Gamma} \right]^2} \quad (2.53)$$

donde $v_{i,p}[S(p)]$ viene dado por

$$v_{i,p}[S(p)] = \alpha_i \left[H_0 + h_{1p}(p - \langle p \rangle) + h_{2p}S(p) \right] \pm \omega S(p) + I_0 + I_p(p - \langle p \rangle) \quad (2.54)$$

En la ecuación (2.50) la suma se realiza primero en el factor de estructura $S(p)$, definido para cada número de vecinos p y pesados mediante el factor $Q[p, S(p)]$ (o

probabilidad de que para un p dado el factor de estructura sea $S(p)$. En segundo lugar se suma al número de vecinos más próximos, p , con el factor de peso $P(p)$ (o función de la distribución de vecinos). Y por último la suma se realiza al número de líneas, i . Para resolver la ecuación hemos utilizado la versión DISTRI de los programas desarrollados por Brand.

2.3. Técnicas de caracterización magnética

En este apartado se presentan las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización magnética de las muestras estudiadas.

2.3.1. Medida de ciclos de histéresis

Conocer el ciclo de histéresis de un material ferromagnético nos permite caracterizar alguna de sus propiedades magnéticas. El sistema de medida del que disponemos en el Instituto de Magnetismo Aplicado (Figura 2.3.1.1.) ha sido desarrollado especialmente para la caracterización de materiales magnéticos blandos³⁰. Los ciclos se obtienen en un régimen cuasiestático (10 mHz máximo). El campo magnético es aplicado mediante un solenoide de constante $12 \text{ KAm}^{-1}/\text{A}$, siendo su valor máximo 48 KAm^{-1} . Para determinar la imanación de la muestra ésta es introducida en el interior de un carrete secundario con $N = 2000$ vueltas. Con la variación temporal del campo aplicado se induce un voltaje ε en los extremos del secundario cuyo valor viene dado por la Ley de Faraday y Lenz

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.55)$$

³⁰ T.Kulik, H.T.Savage, A.Hernando. J.Appl.Phys. **73**, 6855 (1993).

donde Φ representa el flujo magnético que atraviesa el secundario, $\Phi = \mu_0 N(S_M M + S_S H)$, M la imanación de la muestra y S_M la sección. S_S es la sección del secundario y H es el campo magnético en el vacío.

El campo H presenta dos contribuciones, el campo aplicado por el solenoide generador del campo, H_A , y el campo producido por la distribución de polos magnéticos de la muestra, H_M . La contribución al flujo de H_A se elimina mediante un bobinado compensador conectado en serie oposición con el secundario y al que atraviesa el mismo flujo magnético debido a H_A .

El voltaje entre los extremos de los secundarios es integrado electrónicamente mediante un flúxmetro cuya salida será un voltaje proporcional al flujo neto que atraviesa los dos secundarios. Este flujo es debido tanto a la imanación de la muestra como al campo H_M .

El flujo producido por H_M tiene a su vez dos contribuciones, la del campo desimanador interno y la del campo de cierre creado por la muestra. El campo desimanador interno es proporcional a la imanación de la muestra siendo la constante de proporcionalidad el factor desimanador, N_D . En el caso de cintas alargadas y de pequeña sección $N_D \ll 1$, por lo que el campo desimanador es despreciable frente a la imanación de saturación. Por otro lado, el flujo que crea el campo de cierre de la muestra sobre el secundario es también proporcional a la imanación y aumenta al aumentar la relación entre S_S y S_M , siendo nulo si $S_S = S_M$.

Para evitar errores en la determinación de M_s debidos a estas dos últimas contribuciones, se compara el flujo medido en la muestra con el flujo medido en una muestra patrón de imanación y sección conocidas y geometría similar a la de la muestra problema.

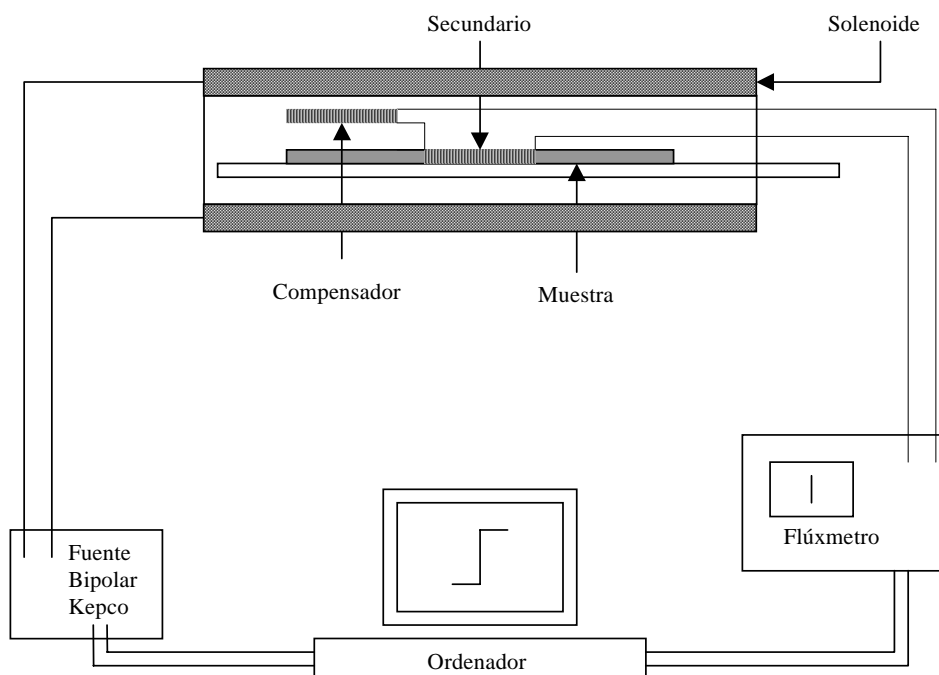


Figura 2.3.1.1. Esquema del dispositivo de medida de ciclos de histéresis.

2.3.2. Magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante es otra técnica de medida de la imanación en la que el valor se deriva de la medida del campo de cierre de la muestra. Dicho campo se mide al variar temporalmente la posición relativa de la muestra imanada respecto a unas bobinas captadoras³¹.

En la Figura 2.3.2.1. se muestra un esquema del magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9500 del que disponemos en el Instituto de Magnetismo Aplicado. En él un motor lineal hace vibrar la muestra en la dirección vertical entre cuatro bobinas secundarias. De esta forma el flujo del campo de cierre de la muestra sobre el sistema de bobinas varía temporalmente con la frecuencia de oscilación. Considerando la muestra como un dipolo magnético de momento dipolar m , y suponiendo que la velocidad de oscilación de la muestra sólo tiene componente a lo largo del eje z y que consta de un solo armónico a la frecuencia de oscilación, f , el voltaje inducido en las bobinas es

³¹ S.Foner. Rev. Sci. Instr. **27**, 548 (1956).

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} = mAfg \quad (2.56)$$

siendo A la amplitud de la oscilación y g un factor geométrico que depende del número de vueltas y área de los secundarios y de la posición de la muestra respecto a ellos. El voltaje inducido ε es preamplificado y medido mediante la técnica de detección síncrona, empleando para ello un amplificador “lock-in”. De esta forma pueden detectarse señales extremadamente pequeñas (pueden ser detectados momentos magnéticos desde 10^{-4} emu) a la vez que se conserva una alta relación señal-ruido.

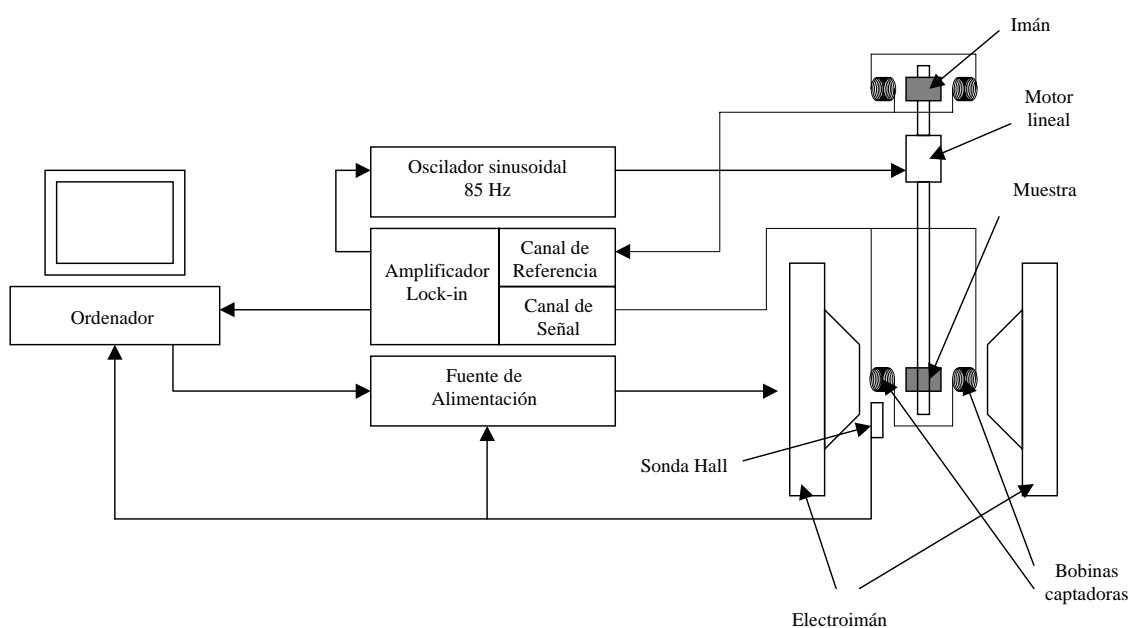


Figura 2.3.2.1. Esquema del magnetómetro de muestra vibrante.

En la parte superior de la varilla de la que se suspende la muestra hay un imán de calibrado que oscila solidario con ésta. El voltaje que induce el imán sobre otro sistema de bobinas es empleado, mediante un mecanismo de retroalimentación, para mantener la amplitud y frecuencia de oscilación constantes, independientemente de la masa de la muestra. De esta forma, la señal medida es proporcional únicamente al momento magnético de la muestra. La constante de proporcionalidad se obtiene de la medida del momento magnético de una muestra de calibración, en nuestro caso una esfera patrón de Ni SRM 772.

El campo magnético es aplicado mediante un electroimán, siendo su valor máximo 25000 Oe. Dicho campo se mide mediante una sonda de efecto Hall. Un segundo sistema de retroalimentación permite un control preciso del campo independientemente de las fluctuaciones de la línea o de efectos tales como remanencia o no-linealidad del núcleo. La resolución máxima es del 0.1 % del tope de escala, cuyo valor puede variarse entre 10 y 25000 Oe.

2.3.3. Balanza magnética

Este dispositivo de medida se ha utilizado para estudiar la dependencia de la imanación con la temperatura para temperaturas superiores a la ambiente. Funciona como susceptómetro y está basado en la medida de la fuerza que actúa sobre un momento magnético cuando este se encuentra en un campo magnético no uniforme. Utiliza un montaje mecánico de tipo péndulo para determinar la fuerza que se ejerce sobre la muestra. El campo magnético (H) lo genera un electroimán (máximo 1.5 T), y la sensibilidad es del orden de 10^{-5} emu. El susceptómetro está dotado de un horno que permite alcanzar temperaturas de hasta 1000 K. La calibración del campo magnético en la posición de la muestra se realiza con una muestra ferromagnética de campo coercitivo conocido.

La muestra se coloca al final de una varilla rígida y es sometida a un campo magnético (H) no uniforme en la dirección x . El gradiente del campo es perpendicular al eje de la varilla de forma que sobre la muestra se ejerce una fuerza horizontal (F), que tiende a sacarla de su posición de equilibrio. Dependiendo del signo de la susceptibilidad la fuerza estará dirigida hacia valores crecientes o decrecientes del campo H_x . La fuerza compensadora (F_c), que devuelve la varilla a su posición de equilibrio, estará relacionada con la imanación (M), y con la susceptibilidad másica (χ_m), mediante la siguiente relación:

$$F_c = k \frac{\partial}{\partial x} (MH) = k \frac{M}{H} \left(H \frac{\partial}{\partial x} H_x \right) = k \chi_m \left(H \frac{\partial}{\partial x} H_x \right) \quad (2.57)$$

donde k es una cte. que se determina a partir de la calibración con una muestra patrón.

Midiendo la fuerza necesaria para devolver la varilla a la posición de equilibrio tendremos una medida de la susceptibilidad de la muestra. Para ello es necesario colocar la muestra en una posición donde el producto $H\partial H_x/\partial x$ sea constante, lo que se consigue con el diseño de las piezas polares del electroimán, construidas para que el producto sea constante en la posición de la muestra.

2.3.4. Determinación de la constante de magnetostricción

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades magnetoelásticas de las muestras se analizó la evolución de los parámetros magnéticos con los esfuerzos de tracción y torsión a los que se las somete. La respuesta de las muestras a este tipo de esfuerzos depende fuertemente de la constante de magnetostricción (λ_s). Una muestra altamente magnetostrictiva verá sensiblemente modificado su ciclo de histéresis ante un esfuerzo de tensión, mientras que aquella con magnetostricción nula no manifestará los esfuerzos en su comportamiento magnético.

La constante de magnetostricción (λ_s) se determinó mediante la técnica de “rotación de la imanación de bajo ángulo” (SAMR)^{32,33}. En esta técnica se aplica simultáneamente sobre la muestra un campo magnético continuo a lo largo de su eje longitudinal (H_z) un campo magnético alterno, $H_y = H_{y\max} \sin \omega t$, en dirección perpendicular y una tensión de tracción (σ) tal como aparece en la Figura 2.3.4.1.

³² K.Narita, J.Yamasaki, H.Fukunaja. I.E.E.E. Trans. Magn. **16**, 435 (1980).

³³ A.Hernando, M.Vázquez, V.Madurga, H.Krömueller. J.M.M.M. **37**, 161 (1983).

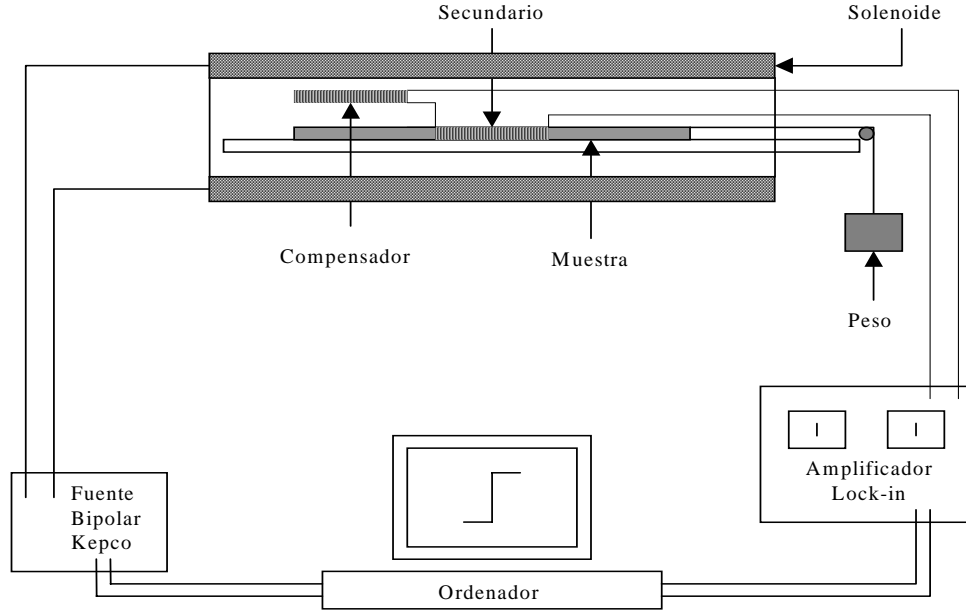


Figura 2.3.4.1. Esquema del montaje de medida de la constante de magnetostricción.

El campo continuo satura la muestra y debido al campo sinusoidal ($H_z \gg H_{y\max}$) la imanación experimenta pequeñas rotaciones de ángulo θ alrededor de la dirección z . Un secundario bobinado alrededor de la muestra detecta el voltaje inducido proporcional a la variación de la componente longitudinal de la imanación. Este voltaje, de doble frecuencia ($V_{2\omega}$), se expresa en términos del ángulo θ como

$$V_{2\omega} = C \sin^2 \theta_{\max} \sin 2\omega t \quad (2.58)$$

donde C es una constante que engloba la sección S de la muestra, el número de vueltas N del secundario, la imanación de saturación de la muestra (M_s) y la frecuencia ω del campo alterno. El ángulo máximo de rotación (θ_{\max}) depende de la amplitud del campo alterno ($H_{y\max}$) del campo en la dirección z y del campo de anisotropía (H_a). Este campo presenta, en principio, dos contribuciones: la anisotropía de forma (H_d), y la de las posibles anisotropías inducidas. En caso de aplicar tracción (σ) es necesario tener en cuenta el campo de anisotropía inducido por la tensión

$$H_k = \frac{3\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} \quad (2.59)$$

Bajo estas condiciones, el ángulo θ_{\max} podrá expresarse como

$$\theta_{\max} = \text{sen} \theta_{\max} = \frac{H_{y \max}}{(H_z + H_k + H_a)} \quad (2.60)$$

$$V_{2\omega} = C \frac{H_{y \max}^2}{(H_z + H_k + H_a)^2} \text{sen} 2\omega t \quad (2.61)$$

Manteniendo H_y constante y suponiendo $\lambda_s > 0$, la aplicación de una tensión σ sobre la muestra produce la disminución de θ_{\max} como consecuencia del aumento que experimenta el campo de anisotropía (H_k). Si la correspondiente disminución en el voltaje $V_{2\omega}$ permanece constante, λ_s podrá determinarse a través de la siguiente expresión

$$\left(\frac{dH_z}{d\sigma} \right) \Big|_{H_y, V_{2\omega}} = -3 \frac{\lambda_s}{\mu_0 M_s} \Rightarrow \lambda_s = -\frac{1}{3} \mu_0 M_s \left(\frac{dH_z}{d\sigma} \right) \Big|_{H_y, V_{2\omega}} \quad (2.62)$$

Puede presentarse el caso en que la dirección de equilibrio de M_s no coincida con el eje de la muestra, de modo que el eje de equilibrio forme un ángulo α con la dirección radial. En este caso, el voltaje recogido en el secundario viene dado por la expresión siguiente

$$V = C(\cos \alpha \text{sen}^2 \theta_{\max} \text{sen} 2\omega t + 2 \text{sen} \alpha \text{sen} \theta_{\max} \cos \omega t) \quad (2.63)$$

La consecuencia más importante de dicho efecto es que el voltaje recogido experimente una disminución en el segundo armónico como consecuencia de la aparición del fundamental. Sin embargo, la determinación de θ_{\max} no se ve alterada siempre que α no varíe al mantener constante ($H_z + H_k$).

Para determinar λ_s se ha empleado el dispositivo que se muestra en la Figura 2.3.4.1. El voltaje recogido por el secundario detector se filtra con la ayuda de un

amplificador “lock-in”, mientras que el campo transversal ($H_y = H_\psi$) se genera mediante una pequeña corriente a través del hilo, lo suficientemente pequeña (hasta 30 mA) como para no producir un incremento significativo de la temperatura. Como consecuencia de la inhomogeneidad del campo transversal el voltaje $V_{2\omega}$ determinado experimentalmente vendrá determinado por el promedio de la dirección radial, del ángulo rotado de la imanación.

El método será aplicable siempre que la muestra esté axialmente saturada por el campo aplicado y que la energía magnetoelástica ($E = 3/2 \lambda_s \sigma$) sea homogénea en toda la muestra y que el ángulo girado por M sea pequeño para poder hacer la aproximación de la Ecuación 2.59. Una vez que las condiciones de aplicabilidad del método, de acuerdo con la Ecuación 2.59, debemos encontrar un comportamiento lineal de $(V_{2\omega})^{-1/2}$ frente a H_z para diferentes campos transversales $H_{y\max}$. La extrapolación a cero de estas rectas nos dará $(H_k + H_d)$. También, de acuerdo con la misma ecuación, debemos encontrar rectas al representar $(V_{2\omega})^{-1/2}$ para distintas tensiones externas.

2.3.5. Observación de estructura de dominios (Técnica Bitter)

Esta técnica se utiliza para estudiar la estructura de dominios de las muestras y consiste en la colocación de una disolución coloidal de partículas ferromagnéticas de Fe_2O_4 , que no presentan ni remanencia ni histéresis, sobre la superficie a analizar. Las partículas son atraídas hacia las regiones donde es mayor el gradiente de campo magnético. Estas zonas son aquellas donde intersectan las paredes de los dominios magnéticos con la superficie de la muestra.

El estudio se realizó utilizando un microscopio metalográfico Olympus BHM y disolución coloidal Ferrofluidics EMG 708. Este ferrofluido es una disolución viscosa de densidad 1.2 g/l y formada por una suspensión de partículas ferromagnéticas monodominio disueltas en agua y con un diámetro promedio de 110 Å.

2.3.6. Analizador termomagnético

El análisis termomagnético está basado en la medida de la dependencia de la susceptibilidad inicial con la temperatura. El dispositivo experimental se muestra en la Figura 2.3.6.1. La muestra se coloca en un soporte en el interior de un horno calefactor. Para evitar la oxidación de la misma durante el calentamiento se hace pasar por él un flujo continuo de gas Argón. El soporte de la muestra está formado por dos solenoides, el de excitación y el de registro de la señal, y un termopar de Pt100 para la medida de la temperatura. Utilizando el método de las cuatro puntas (haciendo pasar por el termopar una corriente de 1 mA para evitar su calentamiento debido a la corriente) se mide la resistividad del termopar de Pt100 para conocer la temperatura a la que se encuentra la muestra.

Se utiliza un generador RC a una frecuencia de 12 kHz y un campo magnético de 0.1 A/m, menor que el campo crítico de las muestras.

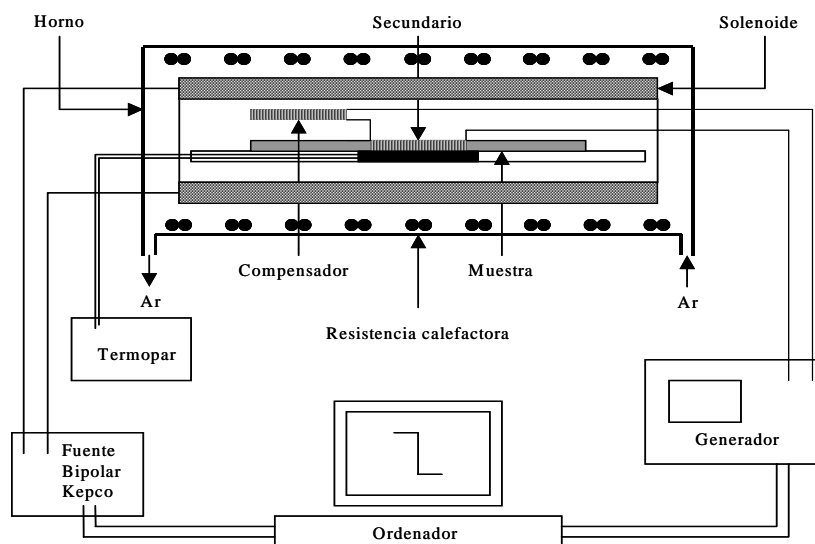


Figura 2.3.6.1. Analizador termomagnético

2.4. Técnicas de ensayo de resistencia a la corrosión

Los ensayos de resistencia a la corrosión se llevaron a cabo en el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la supervisión de los Drs. D. Enrique Otero Huerta y D. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid.

2.4.1. Ensayos electroquímicos

Los procesos de corrosión a temperatura ambiente son procesos electroquímicos en los que se produce transferencia de electrones, lo que permite el cálculo de las velocidades de corrosión mediante medidas electroquímicas de corriente continua. En nuestro caso, se realizaron ensayos potenciocinéticos de corriente continua, basados en la variación de las condiciones de potencial sobre el material de estudio, y su respuesta en intensidad a esas variaciones.

Para realizar los ensayos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica con tres electrodos, compuesta por un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, conectados a un potenciostato/galvanostato EG&G modelo 273. (Figura 2.4.1.1.).

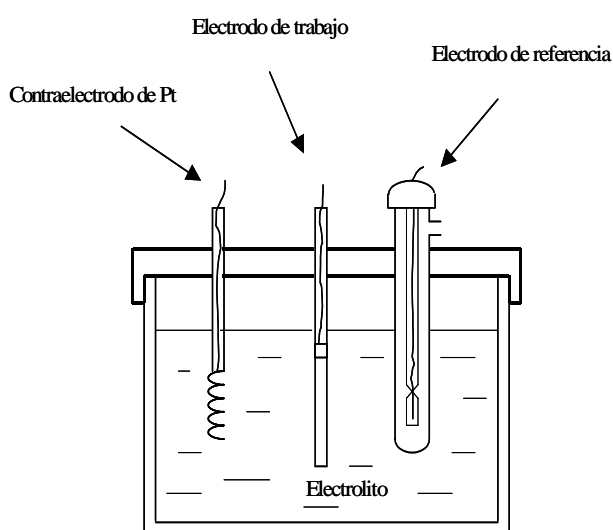


Figura 2.4.1.1. Esquema de la celda electrolítica de tres electrodos

El electrodo de referencia utilizado en los ensayos fue de Ag/AgCl. Como contraelectrodo se utilizó un hilo de Pt, que se enrolla a otro hilo conductor de Ni-Cr en uno de sus extremos, se introduce dentro de una varilla de vidrio y se sella, dejando fuera el extremo libre del hilo de Pt, que está en contacto con el electrolito.

El electrodo de trabajo fue, en cada caso, el material que queríamos estudiar. Para todos los ensayos electroquímicos se prepararon muestras con un área de exposición al medio agresivo de 0.64 cm^2 . Para los ensayos de polarización lineal el área de las muestras expuestas al electrolito era de 1.44 cm^2 .

Los medios agresivos utilizados para los ensayos electroquímicos de los diferentes materiales fueron:

- Disoluciones de 1000 ppm de Cl^- , simulando atmósferas marinas húmedas.
- Disoluciones de 0.1 M de Na_2SO_4 , simulando atmósferas industriales húmedas contaminadas con SO_2 .

Los ensayos tuvieron una duración de 7 días (170 horas) en el caso de las muestras sin Cr y de 28 días (670 horas) en el caso de las muestras con Cr. Se efectuaron medidas cada 24 horas, registrando los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y de resistencia de polarización (R_p). Cada ensayo se hizo por duplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados, y los resultados reflejados en este trabajo son valores medios de las dos muestras.

Curvas de polarización anódica

El ensayo de polarización anódica se realizó mediante un barrido de potencial desde -100 mV respecto al potencial de corrosión hasta 1200 mV por encima del potencial de corrosión a una velocidad de 1 mV/s . Se registró la respuesta del material en intensidad, obteniéndose unas curvas donde se registra la variación de la densidad de corriente en función de la variación del potencial

Partiendo del trazado de las curvas de polarización anódica podemos conocer la capacidad de pasivación de estos materiales en los medios empleados. La tendencia a la formación de una capa pasiva estable se pone de manifiesto por la estabilización o reducción de la densidad de corriente.

En las curvas de la Fig. 2.4.1.2. se observa como, a medida que el potencial aumenta, la variación de densidad de corriente se hace constante y la curva de polarización anódica va tendiendo a una línea vertical, variación de intensidad nula (curva B), o incluso puede disminuir, variación negativa (curva A). Este hecho indica la formación de una capa protectora que aísla el material del medio.

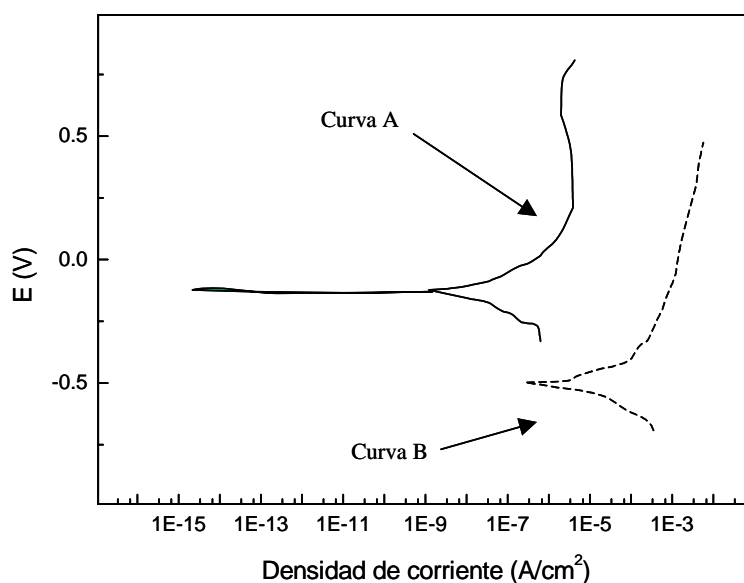


Figura 2.4.1.2. Ejemplo de curvas de polarización anódica

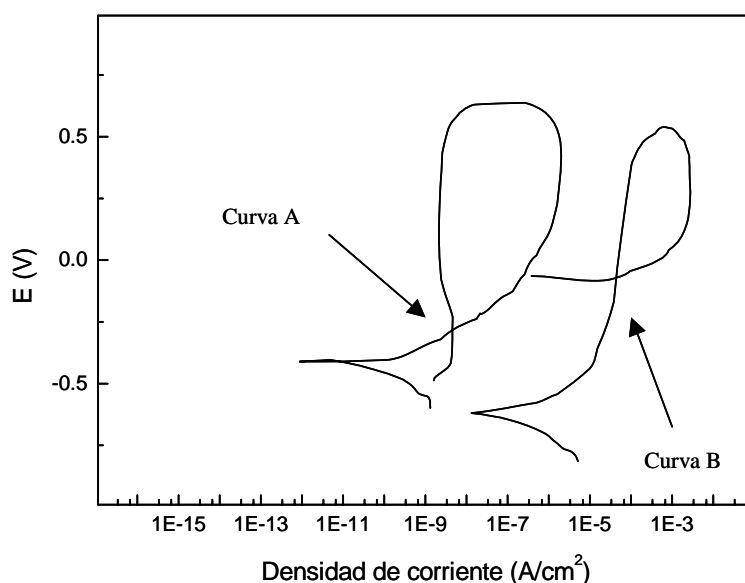
Si el material no se pasiva, entonces la densidad de corriente aumenta a medida que lo hace el potencial, no se forma la capa protectora pasiva y el material se corroe en contacto con el medio agresivo.

Curvas de polarización cíclica

El ensayo de polarización cíclica es otro ensayo potenciocinético de corriente continua similar al de polarización anódica. La polarización a que se somete la muestra es la misma, barrido de potencial desde -100 mV respecto al potencial de corrosión hasta 1200 mV por encima a una velocidad de 1mV/s , solo que ahora se sigue registrando la respuesta en intensidad hasta que el material vuelve al potencial de corrosión o de equilibrio.

Según el tipo de bucle de histéresis que describe la curva de polarización cíclica se puede determinar si el material es susceptible de sufrir corrosión localizada o no en el medio de estudio. Si la rama de bajada de la curva vuelve por encima de la curva de subida sin cortarla el material no sufre corrosión localizada (Fig.2.4.1.3. curva A).

Figura 2.4.1.3. Ejemplo de curvas de polarización cíclica



Por el contrario, en la curva B se observa que el retorno se produce por debajo y a la derecha de la rama de subida. También puede verse que la rama de bajada corta a la de subida por encima de su potencial de corrosión. El hecho de que la rama de bajada vuelva por la derecha significa que cuando se reduce el potencial aplicado, el material no disminuye su densidad de corriente. Esto es debido a que se ha iniciado el ataque

localizado. El ataque continúa hasta que se cortan las dos ramas, y entonces se dice que el material se ha repasivado.

La polarización cíclica nos permite calcular distintos valores críticos de potencial que son fundamentales a la hora de discutir el fenómeno de corrosión localizada por picadura, como son el potencial de repasivación o de protección (E_r) y el potencial de picadura (E_{pic}).

Las medidas electroquímicas de polarización cíclica nos informan acerca de si un material es susceptible de sufrir ataque localizado (la curva vuelve por la derecha) o no, pero también nos permite saber si un material susceptible a la corrosión localizada va a ser más o menos resistente a este ataque. El grado de ataque está asociado a la magnitud del bucle. Si es muy estrecho la repasivación del material está muy favorecida y por tanto es más resistente ($E_{pic} - E_r \rightarrow 0$). Si el bucle es muy ancho el material tiene dificultad para repasivarse y el ataque localizado es muy grave ($E_{pic} - E_r \gg 0$).

Estos valores críticos de potencial, que se obtienen a partir de las curvas de polarización, son característicos de cada material para unas condiciones determinadas de concentración de anión agresivo, temperatura y pH del electrolito. Por lo tanto, estos valores de potencial son muy importantes para el análisis del comportamiento de un material frente a la corrosión localizada en unas condiciones determinadas.

Determinación de la velocidad de corrosión

La determinación de la velocidad de corrosión se realizó siguiendo la norma ASTM G-102, en la que se establece que la velocidad de corrosión puede calcularse mediante la fórmula:

$$V_{corr} = i_{corr} \cdot t \cdot P_{eq} / (2F) \quad (\mu\text{g}/\text{cm}^2) \quad (2.64)$$

donde	i_{corr}	=	densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	t	=	tiempo de ensayo (s)
	P_{eq}	=	peso equivalente
	F	=	Cte. de Faraday = 96500 (A s)

Para los ensayos descritos en la presente memoria, al tratarse de una aleación, el cálculo del peso equivalente se efectúa mediante la expresión:

$$P_{eq} = \frac{1}{\sum \left[\frac{f_i n_i}{P_i} \right]} \quad (2.65)$$

siendo para cada elemento de la aleación

f_i	=	fracción de masa del elemento i
n_i	=	número de electrones intercambiados del elemento i
P_i	=	peso atómico del elemento

Una vez finalizados los ensayos, se analizaron los electrolitos mediante Espectroscopia de Absorción Atómica, teniendo en cuenta para cada aleación sólo los elementos mayoritarios (concentración $> 1 \%$).

Los valores de i_{corr} se calculan por el método de resistencia de polarización, en el que según desarrollaron Stern-Geary, las curvas de polarización son prácticamente rectas en un entorno reducido ($\pm 10 \text{ mV}$) del potencial de corrosión y las pendientes de estas curvas están relacionadas con la V_{corr} .

De esta forma podemos obtener los valores de i_{corr} a partir de la expresión que aparece en la norma ASTM G-59 y que describe el cálculo de i_{corr} por el Método de Resistencia de Polarización:

$$i_{\text{corr}} = B (\Delta i / \Delta E) = B / R_p \quad (2.66)$$

donde	i_{corr}	=	densidad de corriente de corrosión (mA/cm^2)
	B	=	constante de Stern y Geary (mV)
	R_p	=	resistencia de polarización ($\Omega \text{ cm}^2$)
	Δi	=	variación de la intensidad
	ΔE	=	variación del potencial

El valor de B varía para cada sistema, pudiéndose obtener por diversos procedimientos:

- A partir de las curvas de polarización, determinándolo experimentalmente, pero la relación semilogarítmica teórica entre intensidad y potencial viene, a menudo, deformada por fenómenos de transferencia de masa, cambios del electrodo con la polarización, o por la caída óhmica entre los electrodos en medios de ensayo de elevada resistividad.
- Por medio de ensayos gravimétricos simultáneos, que conducen a una i_{corr} calculada a partir de la Ley de Faraday y a un valor de B calculado a partir de la expresión (2.53).
- Cálculo teórico de β_a y β_c .
- A partir de la expresión que relaciona el potencial de corrosión con el pH:

$$d E_{\text{corr}} = 2,3 B d (\text{pH}) \quad (2.67)$$

Para la obtención de R_p se aplica un potencial de $\pm 10 \text{ mV}$ desde E_{corr} , y se calcula la pendiente en las proximidades de E_{corr} .

2.4.2. Ensayos gravimétricos

Paralelamente a la realización de los ensayos electroquímicos, se realizaron ensayos gravimétricos en las mismas condiciones que los ensayos electroquímicos. Se determinó la pérdida de masa de los materiales objeto del estudio. La velocidad de corrosión calculada por medio de estos ensayos es comparada con la velocidad de corrosión calculada a partir de los datos electroquímicos.

Para estos ensayos se utilizaron cintas de 0.13 m de longitud, que fueron pesadas previamente con una precisión de 0,01 mg en una balanza SARTORIUS modelo BP211D. Posteriormente fueron colocadas en unos soportes de cristal para tratar que la superficie del material en contacto con el electrolito fuera máxima. Una vez colocadas en los soportes se lavaron con alcohol, y después de secas se introdujeron en recipientes de plástico que contenían los electrolitos. Las probetas se mantuvieron dentro del electrolito los tiempos determinados para cada ensayo.

La cantidad de electrolito utilizada en estos ensayos fue de aproximadamente 500 ml, similar a las cantidades utilizadas para los ensayos electroquímicos. Cada muestra de aleación de cada composición “as-cast”, tratada térmicamente a 813 y 973 K durante 1 hora fue analizada por separado.

Una vez transcurrido el tiempo de ensayo determinado en cada caso las muestras se extrajeron del electrolito, se lavaron con alcohol y se secaron con aire caliente para eliminar los restos de humedad existente sobre la superficie de las mismas. A continuación se pesaron de nuevo en la balanza de precisión para determinar la pérdida de masa respecto de antes del ensayo.

2.4.3. Estudio microscópico

El estudio de los materiales se completó mediante la observación, con un microscopio electrónico JEOL JSN-35C, de su superficie antes y después de haber sido expuestos a los dos medios agresivos. También se analizó su degradación y los productos de corrosión que se depositan sobre la superficie.

El tiempo de exposición al medio agresivo para cada probeta de composición y estado estructural determinado es el mismo en el caso de los ensayos electroquímicos que en el de los ensayos gravimétricos. Una vez transcurrido el tiempo de inmersión las muestras se lavan en agua, se secan sin lavar y se colocan en los portas del microscopio utilizando pegamento de grafito. A continuación son metalizadas con Au para favorecer su conductividad.

Se realizaron análisis EDS, tanto de la matriz como de los productos de corrosión depositados, para tratar de evaluar la composición de los productos de corrosión originados sobre la superficie tras la inmersión en el medio agresivo.

3. Estudio de la influencia de la incorporación de Ni en la estructura y en las propiedades magnéticas de aleaciones FeSiBNbCu en estado amorfo

Como se expuso en la Introducción, en 1988 Yoshizawa¹ y colaboradores encontraron que añadiendo pequeñas cantidades de Cu y Nb a las aleaciones metálicas amorfas de composición base FeSiB utilizadas hasta aquel momento como materiales magnéticos blandos se obtenía, mediante la realización de ciertos tratamientos térmicos, una mejora en sus propiedades magnéticas. A partir de entonces muchos han sido los investigadores que han profundizado en el estudio, comprensión y optimización de las propiedades de dichos materiales.

Tomando como referencia los trabajos realizados por el equipo del Prof. Yoshizawa y otros grupos de investigación se determinó que sería interesante, tanto desde el punto de vista de la Física básica como de sus posibles aplicaciones tecnológicas, la fabricación y estudio de muestras de composición nominal $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ a las que se les incorporaría Ni en sustitución de Fe, con el fin de estudiar de que forma se modificaban tanto la estructura como las propiedades magnéticas de las aleaciones resultantes^{2,3,4}.

En los primeros apartados de este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural; difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer y calorimetría diferencial de barrido. La caracterización magnética se realiza mediante la representación y análisis de sus ciclos de histéresis en régimen cuasi estático. También se han realizado medidas de termorremanencia y susceptibilidad-AC.

¹ Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. **64** (1988) 6044.

² P. Agudo, J.M. García, M. Vázquez, A. Hernando, P. Crespo, R. Varga, P. Vojtanik, H. Sassik, R. Grössinger. Proceedings of the V International Workshop on Noncrystalline Solids. Rivas y López-Quintela (Editores). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998).

³ P. Agudo, M. Vázquez. J. Appl. Phys. (aceptado para publicar enero 2005).

⁴ P. Vojtanik, E. Komová, R. Varga, R. Matejko, R. Grössinger, H. Sassik, P. Agudo, M. Vázquez, A. Hernando. J. Phys. IV France. **8** (1998) Pr2-111.

En el apartado 3.6 se presenta el estudio calorimétrico. Una vez conocidas las temperaturas a las que aparecen los diferentes procesos de cristalización, en el capítulo 4 se analizan sus diferentes estadios.

3.1. Obtención de las aleaciones en forma de cinta

Las aleaciones estudiadas fueron fabricadas en forma de cinta de milímetros de anchura y decenas de micra de espesor en el equipo de enfriamiento ultrarrápido en atmósfera controlada del Institut für Experimentalphysik de la Universidad Técnica de Viena descrito en el apartado 2.1.1.2.

	Ni
Peso de la pastilla (gr)	7.5
Ø orificio del crisol (mm x mm)	4.0 x 0.40
Distancia orificio crisol-rueda (mm)	0.35
Velocidad lineal superficie rueda (m/s)	30
Presión de He en la cámara (mbar)	500
Sobrepresión de eyección de He (mbar)	700
Temperatura de eyección de la aleación (K)	~ 1.350
Anchura media de las cintas (mm)	4.0
Espesor medio de las cintas (μm)	30

Tabla 3.1. Parámetros de fabricación de las diferentes aleaciones.

Partiendo de los elementos necesarios, en las proporciones adecuadas, se fundieron, en el horno de inducción en el Institut für Experimentalphysik, pastillas de aleación madre de composición nominal $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$. Los parámetros más representativos de fabricación de dichas aleaciones se presentan en la Tabla 3.1.

La posibilidad de realizar en el equipo del I.F.E. de la Universidad Técnica de Viena las cintas en atmósfera controlada, en nuestro caso gas He, favorece la dispersión homogénea de calor en el momento de contacto de la aleación fundida con la rueda de cobre y facilita la obtención de las mismas.

Para identificar las diferentes muestras se ha recurrido a la siguiente terminología. Como todas las muestras parten de la composición base FeSiBNbCu, y lo que las diferencia son las distintas cantidades de átomos de Ni que se han incorporado en detrimento de átomos de Fe y los tratamientos térmicos a los que son sometidas, utilizaremos la abreviatura del elemento que se incorpora seguido del porcentaje atómico en cada caso y, separado por una barra, bien las letras AC para las muestras “as-cast”, bien la temperatura de tratamiento a la que ha sido sometida dicha muestra, en grados Kelvin. Así, Ni05/AC representará a la muestra “as-cast” a la que se le ha incorporado, en porcentaje atómico, un 5 % de átomos de Ni, y Ni25/823 representará a la muestra tratada térmicamente durante 1 hora a 823 K a la que se le ha incorporado, en porcentaje atómico, un 25 % de átomos de Ni.

3.2. Difracción de rayos X

Para verificar la estructura amorfa de las cintas a las que se incorporó Ni se utilizó el difractómetro de rayos X Siemens D5000 del Instituto de Magnetismo Aplicado. Los difractogramas se realizaron con radiación K_α de Cu de longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ cubriendo un ángulo 2θ entre 40° y 90° , con un paso de 0.02° y un tiempo de 2 s en cada paso.

3.2.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

En la Figura 3.2.1.1 se muestran los difractogramas correspondientes a las cintas con 0, 5, 10, 15, 20 y 25 % de Ni, en los que se observan los halos amorfos centrados en $2\theta = 45^\circ$, que indican la ausencia de orden cristalino.

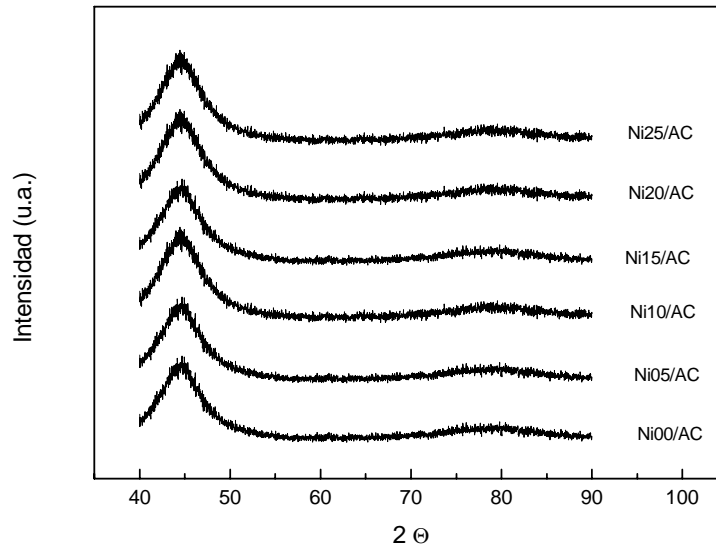


Figura 3.2.1.1. Difractogramas de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ “as-cast”.

3.3. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer se realizaron en el equipo de espectroscopia del Instituto de Magnetismo Aplicado descrito en el apartado 2.2.3.

El carácter amorfo de un material ferromagnético implica que los átomos resonantes de Fe estén situados en el sólido en un gran número de posiciones no equivalentes, cada una de las cuales da origen a un espectro elemental de parámetros hiperfinos característicos. El espectro resultante de una estructura desordenada será entonces la suma de muchos subespectros elementales, cuyos valores de parámetros hiperfinos difieren ligeramente entre sí. El espectro experimental no podrá ser ajustado usando un número discreto de subespectros, sino que será necesario recurrir a una distribución de campos hiperfinos.

Los espectros Mössbauer de las muestras sin tratar térmicamente, obtenidos a temperatura ambiente, consisten en la totalidad de los casos en sextetes de líneas anchas, revelando el carácter amorfo y ferromagnético de estos materiales. En las Tablas se recogen los parámetros hiperfinos teóricos más significativos: el valor medio del campo hiperfino ($\langle B_{hf} \rangle$), el desplazamiento isomérico (I_s) y la profundidad relativa de la línea 2 respecto a la línea 3 (D_{23}).

Para el ajuste de los espectros de las muestras sin tratar se ha utilizado la versión DIST del Programa NORMOS desarrollado por Brand y colaboradores⁵.

3.3.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

En la Figura 3.3.1.1 se presentan los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente de las muestras con diferente contenido de Ni. El espectro experimental se representa por puntos, mientras que el ajuste teórico se representa por una línea continua. A la derecha se muestran las distribuciones de campo hiperfino correspondientes.

Como puede observarse en la Tabla 3.3.1.1. y en la Figura 3.3.1.2., el valor del campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) de las muestras “as-cast” disminuye según aumenta la proporción de Ni en las muestras debido, por una parte, a la menor contribución de los átomos de Ni que los de Fe al momento magnético total de la aleación y por otra a que la influencia combinada entre los átomos de Ni, Si, B, Nb y Cu modifica el orden de corto alcance de los átomos de Fe en cada una de las aleaciones.

⁵ R.A. Brand, J. Lauer, D.M. Herlach. J. Phys. F. Met. Phys. **14** (1984) 155.

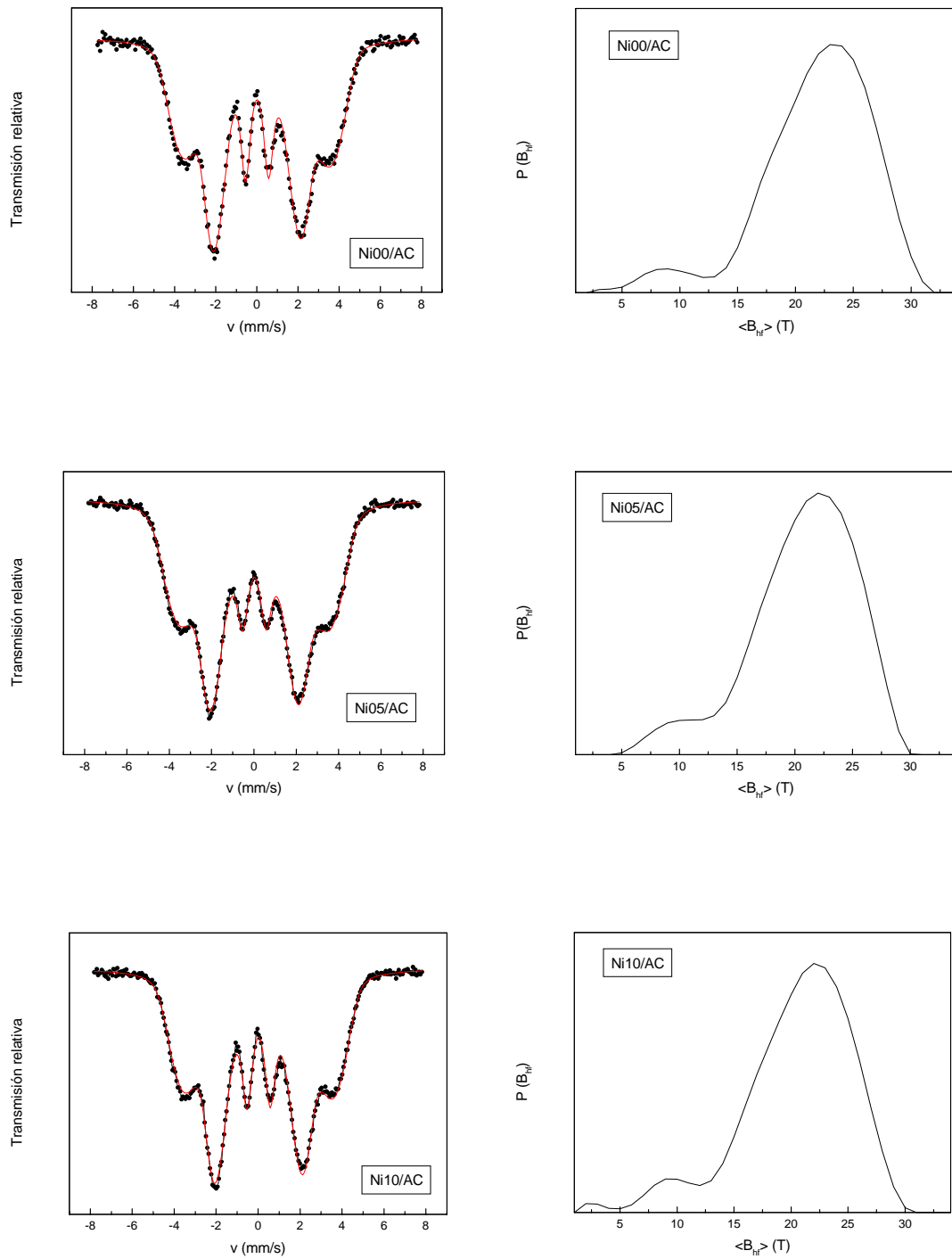


Figura 3.3.1.1. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino $P(B_{hf})$ de las muestras “as-cast” de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$.

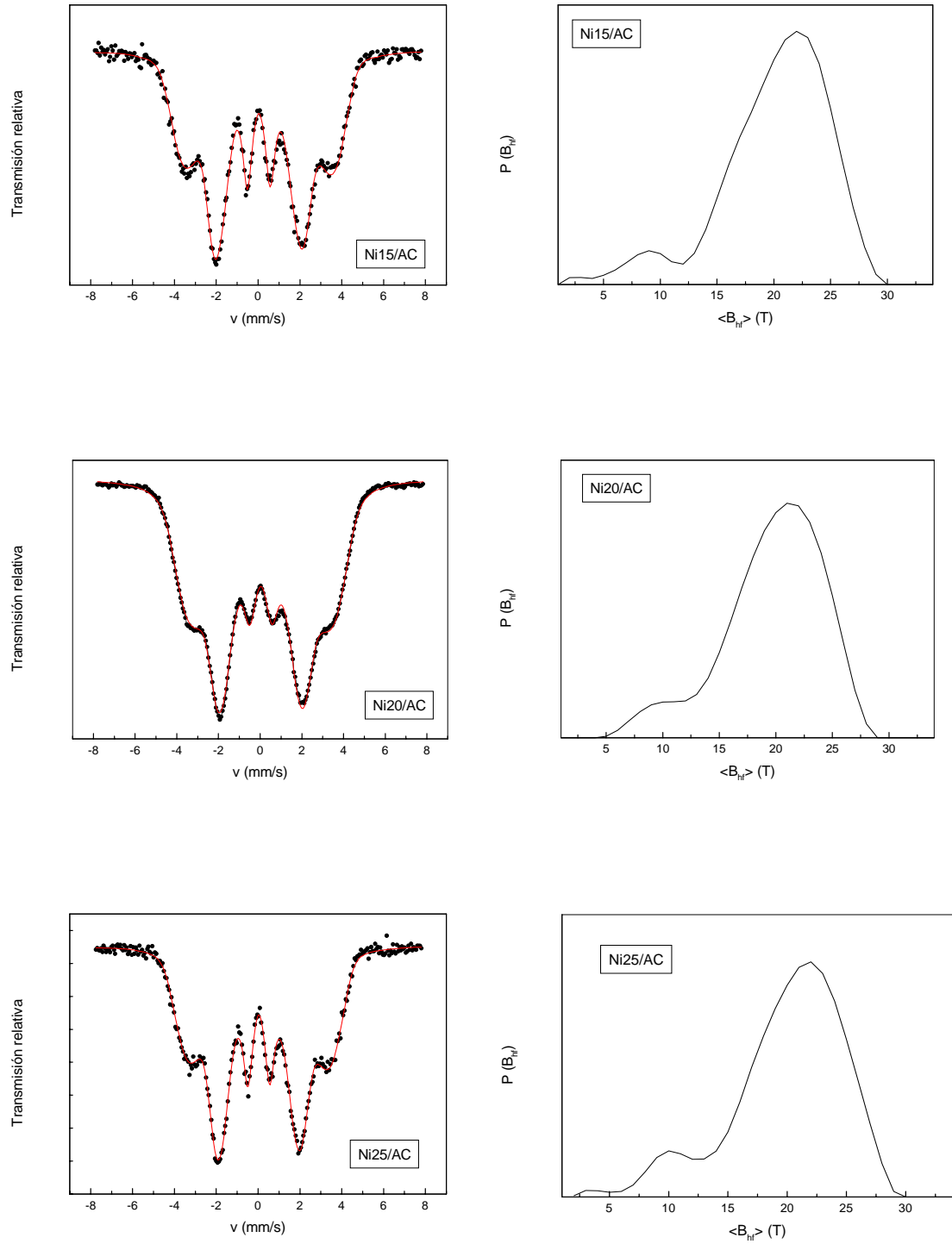


Figura 3.3.1.1. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$.

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni00/AC	20.8	0.01	3.1
Ni05/AC	20.7	0.01	3.2
Ni10/AC	20.5	0.02	3.1
Ni15/AC	20.1	0.04	3.2
Ni20/AC	19.5	0.03	3.1
Ni25/AC	19.0	0.04	3.2

* I_s se da relativo al cero de velocidades del espectro del Fe metálico.

Tabla 3.3.1.1. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de las distintas aleaciones amorfas.

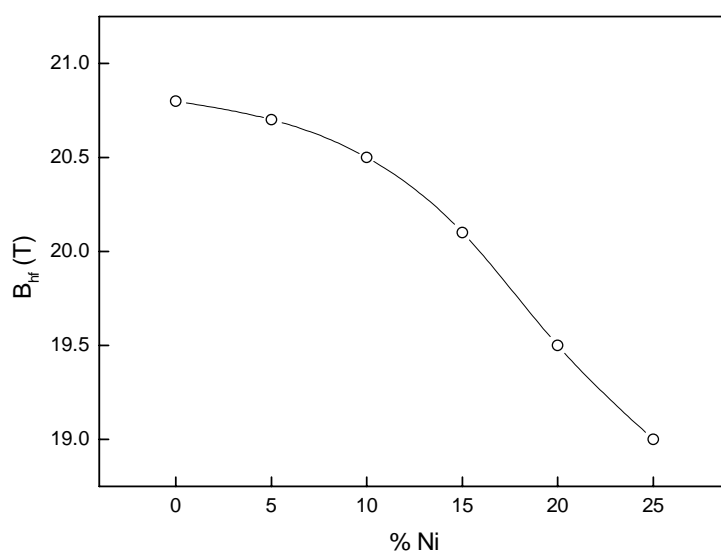


Figura 3.3.1.2. Evolución del campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) con el contenido de Ni en las aleaciones “as-cast” de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25 .

Los valores de los desplazamientos isoméricos (I_s) obtenidos a partir del ajuste son positivos y aumentan con la concentración de Ni. Esto significa que la presencia de los átomos de Ni produce una reducción de la densidad de electrones s en el núcleo de los átomos de Fe de las muestras con Ni con respecto a los átomos de Fe de la muestra sin Ni. En términos del modelo de banda rígida⁶ esto podría explicarse por la transferencia del electrón de valencia p por átomo de Ni a la banda $3d$ del Fe⁷. Un mayor llenado de las capas $3d$ del Fe produce un mayor efecto de apantallamiento sobre los electrones s , lo que a su vez implica que la probabilidad de que los electrones s apantallados se encuentren en el núcleo, disminuya.

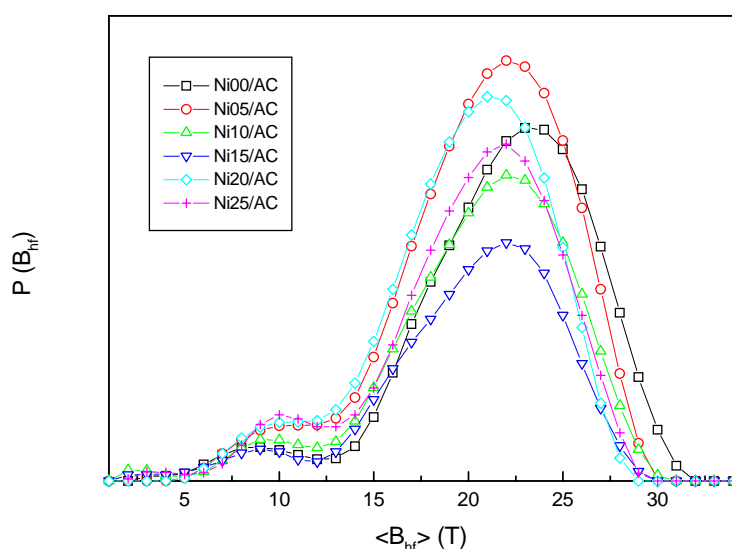


Figura 3.3.1.3. Distribuciones de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) para las muestras “as-cast” con diferente contenido de Ni en la aleación $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$.

Valores alrededor de 3 mm/s de profundidad relativa de la línea 2 respecto de la línea 3 (D_{23}) ponen de manifiesto que la componente mayoritaria de la imanación se encuentra en el plano de las cintas⁸.

⁶ J.C. Slater. J. Appl. Phys. **54** (1937) 385.

⁷ M.L.Fernández-Gubieda Ruiz.. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (1991).

⁸ J.A. Moya. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires (1999).

3.4. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente

El comportamiento magnético de las diferentes muestras en estado amorfo fue estudiado mediante la realización de ciclos de histéresis a temperatura ambiente en régimen cuasi estático en el dispositivo de medida descrito en el apartado 2.3.1.

3.4.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Para realizar la caracterización magnética de las muestras se utilizaron cintas de 0.1 m de longitud. Se obtuvieron los ciclos de histéresis (Figura 3.4.1.1.) de las muestras de diferente composición sometidas a un campo magnético de 225 A/m, suficiente para poder considerar saturadas la mayoría de las muestras y determinar la imanación máxima ($\mu_0 M_s$) para ese campo magnético aplicado, y para obtener una aceptable precisión al evaluar el campo coercitivo (H_c).

Muestra	H_c (A/m)	$\mu_0 M_s$ (T)	$\mu_0 M_r / \mu_0 M_s$
Ni00/AC	11.5	1.19	0.60
Ni05/AC	10.6	1.39	0.52
Ni10/AC	11.2	1.14	-
Ni15/AC	11.6	1.00	0.67
Ni20/AC	13.7	0.95	-
Ni25/AC	8.9	0.90	0.60

Tabla 3.4.1.1. Propiedades magnéticas a temperatura ambiente de las aleaciones en estado amorfo.

En la Tabla 3.4.1.1. se resumen los valores de campo coercitivo (H_c), imanación máxima ($\mu_0 M_s$) e imanación de remanencia reducida para el valor de campo máximo aplicado ($\mu_0 M_r / \mu_0 M_s$). Como puede observarse, los valores de campo coercitivo muestran que se trata de muestras magnéticamente blandas.

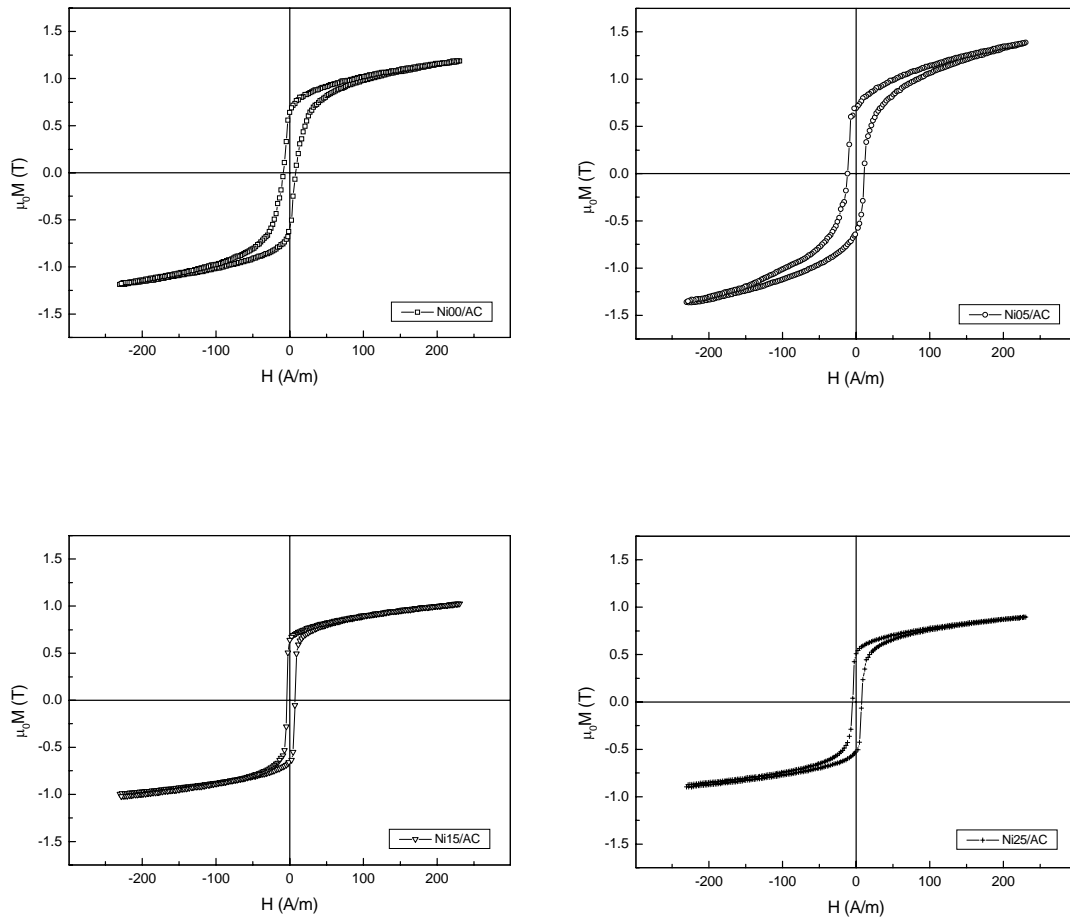


Figura 3.4.1.1. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras con diferente composición

En la Figura 3.4.1.2 se muestran los valores de los campos coercitivos de las muestras "as-cast" con la variación del contenido en Ni. Como puede observarse, todas pueden considerarse magnéticamente blandas. El ligero endurecimiento magnético de la muestra con 20 % at. de Ni, así como el ligero ablandamiento de la muestra con un 25 % at. de Ni deben de ser considerados debidos a una modificación de la estructura amorfa de dichas muestras.

Los valores de la imanación de las diferentes aleaciones para un campo máximo aplicado de 225 A/m, obtenidos mediante esta técnica, se presentan en la Figura 3.4.1.3.

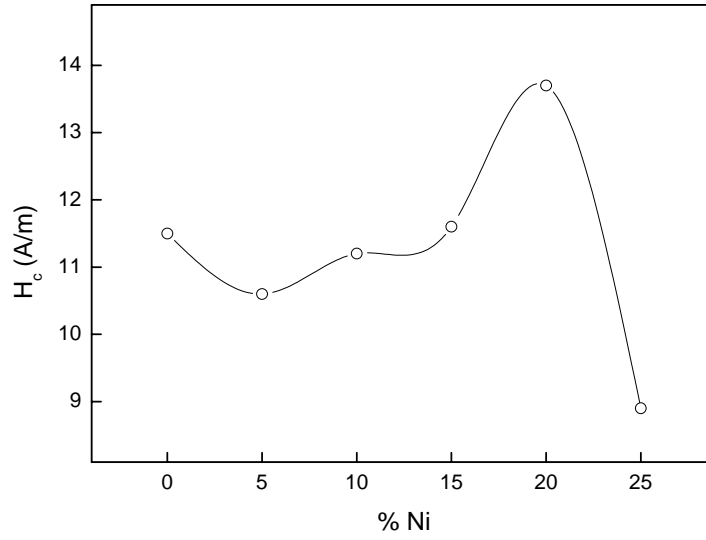


Figura 3.4.1.2. Dependencia del campo coercitivo (H_c) de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25) "as-cast" con la variación del contenido en Ni, obtenidos mediante esta técnica.

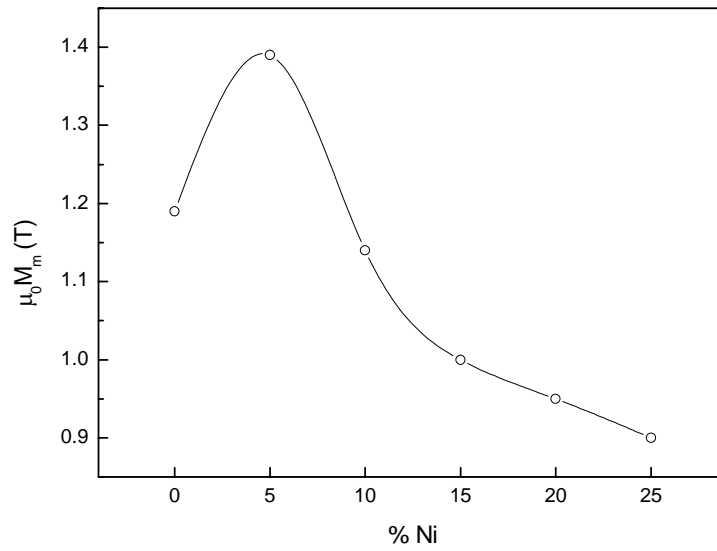


Figura 3.4.1.3. Dependencia de la imanación máxima para el valor de campo máximo aplicado ($\mu_0 M_m$) de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25) con el contenido en Ni, obtenidos mediante esta técnica.

3.5. Constante de magnetostricción a temperatura ambiente

La constante de magnetostricción a saturación (λ_s) de las diferentes muestras “as-cast” fue obtenida por el método de medida de la rotación de la imanación a bajo ángulo (SAMR) en el dispositivo descrito en el apartado 2.3.4.

3.5.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Las muestras “as-cast” presentaban valores de la constante de magnetostricción (λ_s) elevados y positivos, característicos de los materiales amorfos ricos en Fe. Como se aprecia en la Figura 3.5.1.1., la evolución de los valores de (λ_s) con el contenido en Ni está en concordancia con la evolución de los valores de campo coercitivo (H_c) e imanación máxima para ese campo máximo aplicado ($\mu_0 M_s$) presentados en el apartado anterior.

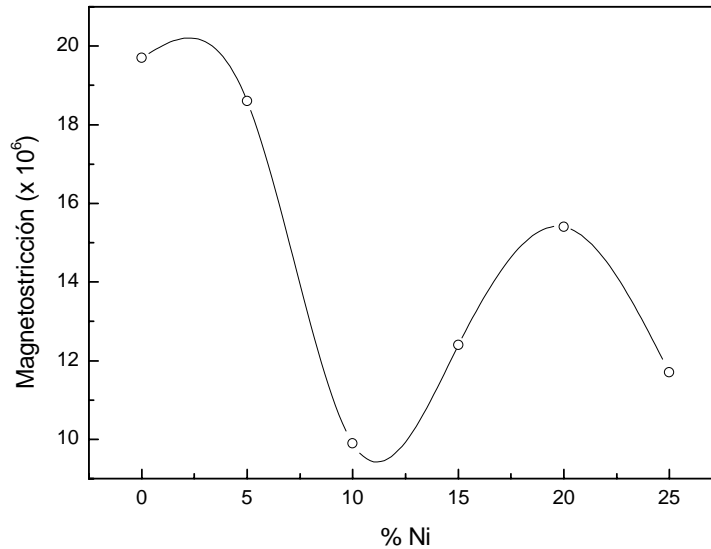


Figura 3.5.1.1. Evolución de la constante de magnetostricción a saturación (λ_s) con el contenido en Ni en muestras de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ medida a temperatura ambiente.

% Ni	0	5	10	15	20	25
$\lambda_s (x10^{-6})$	19.7	18.6	9.9	12.4	15.4	11.7

Tabla 3.5.1.1. Valores de la constante de magnetostricción a saturación (λ_s) para las diferentes muestras medida a temperatura ambiente.

3.6. Estudio calorimétrico

La obtención de muestras en las que coexistan una estructura cristalina y una fase amorfa requiere, como primera condición, que el material amorfo de partida presente dos o más procesos de cristalización separados térmicamente. La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), a la que se ha hecho referencia en el apartado 2.2.1., nos permite conocer de modo eficaz los distintos procesos de cristalización que tienen lugar en el material cuando se le comunica la energía térmica necesaria, así como las entalpías de formación y las temperaturas que caracterizan dichos procesos.

En nuestro caso se ha analizado sistemáticamente la evolución del proceso de cristalización de las aleaciones amorfas de composición, en porcentaje atómico, $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, con $x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25 .

3.6.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Los termogramas se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7 a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 grados por minuto, desde 373 hasta 973 K, aunque sólo se han representado las curvas entre 500 y 973 K, bajo flujo de gas Argón, con el fin de evitar la oxidación de las muestras durante el proceso y poder de esta manera calcular las entalpías de formación de las distintas fases mediante el método de Kissinger⁹, al que se hizo referencia en el apartado 2.2.1.

En las Figuras 3.6.1.1, 3.6.1.2 y 3.6.1.3 se muestran los termogramas de las muestras obtenidos para una velocidad de calentamiento de 5, 10 y 20 grados por minuto.

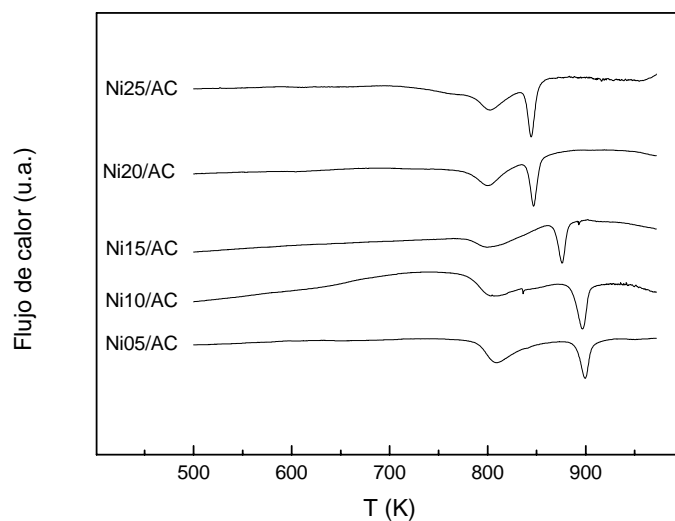


Figura 3.6.1.1. Termogramas obtenidos para una velocidad de calentamiento de 5 grados por minuto en muestras con diferente contenido de Ni.

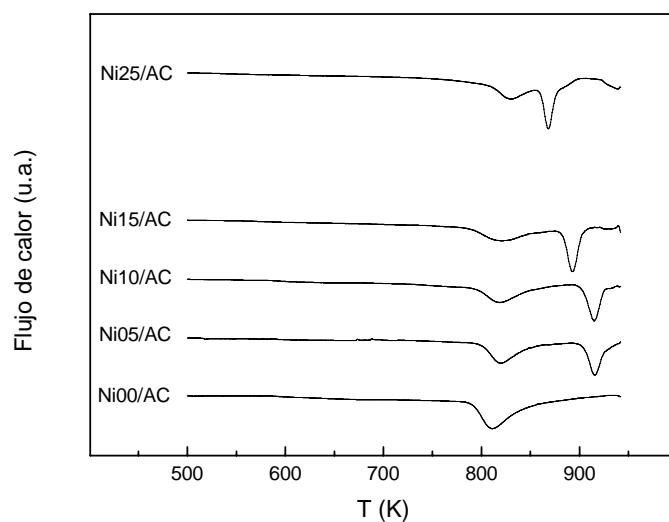


Figura 3.6.1.2. Termogramas obtenidos para una velocidad de calentamiento de 10 grados por minuto en muestras con diferente contenido de Ni.

⁹ H.E. Kissinger, J.Res.NBS. **57** (1956) 217.

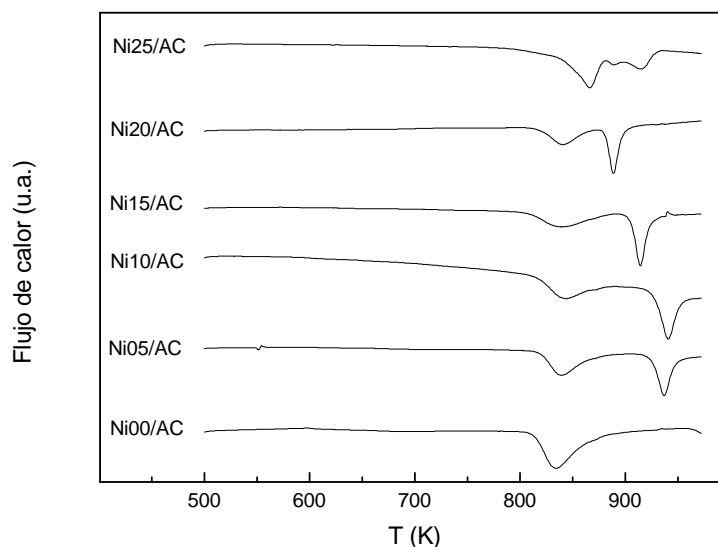


Figura 3.6.1.3. Termogramas obtenidos para una velocidad de calentamiento de 20 grados por minuto en muestras con diferente contenido de Ni.

Como puede observarse, todas las muestras presentan un proceso de desvitrificación en, al menos, dos etapas. La primera asociada, en el caso de la aleación sin Ni, a una fase cristalina cúbica centrada en las caras de Fe_3Si , a una fase cristalina desordenada cúbica centrada en el cuerpo $(Fe,Ni)_3Si$ en el caso de la muestra con hasta un 15 % at. de Ni, y de una fase cristalina tetragonal $Fe_3NiSi_{1.5}$ en las muestras con 20 y 25 % at. de Ni. La segunda etapa está asociada a la formación de boruros de Fe, y en el caso de la muestra con 25 % at. de Ni un tercer pico relacionado con el ritmo de calentamiento de las muestras en el calorímetro¹⁰.

La temperatura a la que aparece el primer pico de cristalización no se ve apreciablemente modificada por el diferente contenido en Ni de las muestras, aunque la forma y la profundidad de las curvas varía al incrementar el Ni, indicando una disminución de la correspondiente entalpía de cristalización. La influencia de la incorporación de Ni da como resultado el desplazamiento hacia menores temperaturas del segundo proceso de cristalización, motivado por la menor energía de red del Ni respecto del Fe.

¹⁰ E. Illekova, P. Duhaj, Acta Physica Slovaca. **50** (2000) 525.

En las Tablas 3.6.1.1, 3.6.1.2 y 3.6.1.3 se presentan las temperaturas a las que se inician los procesos de cristalización (T_{1x}), las temperaturas de los picos de cristalización (T_i), la separación térmica entre los procesos (ΔT) y las entalpías de formación (E_i) para un calentamiento de 5, 10 y 20 grados por minuto, respectivamente.

Muestra	T_{1x} (K)	T_1 (K)	T_{2x} (K)	T_2 (K)	ΔT (K)	E_1 (Jgr ⁻¹)	E_2 (Jgr ⁻¹)
Ni00/AC	-	-	-	-	-	-	-
Ni05/AC	782	809	881	899	90	-44.2	-27.9
Ni10/AC	768	806	877	901	91	-28.4	-37.6
Ni15/AC	772	800	872	876	76	-36.0	-36.4
Ni20/AC	764	800	836	847	47	-42.1	-39.7
Ni25/AC	783	803	833	844	41	-32.5	-40.5

Tabla 3.6.1.1. Temperaturas características de cristalización de aleaciones

$Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, para las diferentes cantidades de Ni. y un ritmo de calentamiento de 5 grados por minuto.

Muestra	T_{1x} (K)	T_1 (K)	T_{2x} (K)	T_2 (K)	ΔT (K)	E_1 (Jgr ⁻¹)	E_2 (Jgr ⁻¹)
Ni00/AC	784	811	939	969	158	-50.2	-
Ni05/AC	793	819	897	915	96	-37.6	-46.6
Ni10/AC	790	818	895	915	97	-50.9	-34.9
Ni15/AC	785	818	877	893	75	-34.8	-31.7
Ni20/AC	-	-	-	-	-	-	-
Ni25/AC	804	829	856	868	39	-55.0	-33.9

Tabla 3.6.1.2. Temperaturas características de cristalización de aleaciones

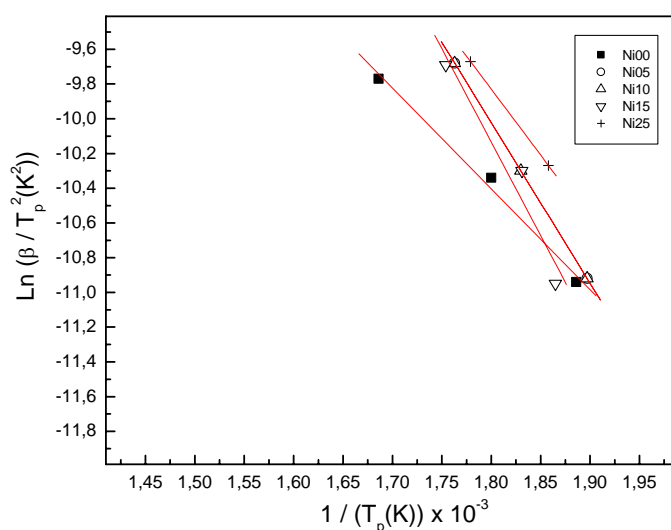
$Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, para las diferentes cantidades de Ni. y un ritmo de calentamiento de 10 grados por minuto.

Muestra	T_{1x} (K)	T_1 (K)	T_{2x} (K)	T_2 (K)	ΔT (K)	E_1 (Jgr ⁻¹)	E_2 (Jgr ⁻¹)
Ni00/AC	804	835	961	-	-	-52.1	-
Ni05/AC	810	839	914	937	98	-45.3	-29.8
Ni10/AC	804	843	911	941	98	-39.8	-37.9
Ni15/AC	804	840	896	914	74	-35.2	-34.5
Ni20/AC	805	840	876	889	49	-34.3	-42.6
Ni25/AC	835	866	883 / 901	889 / 915	23 / 49	-29.6	-43.8

Tabla 3.6.1.3. Temperaturas características de cristalización de aleaciones

$Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, para las diferentes cantidades de Ni y un ritmo de calentamiento de 20 grados por minuto.

Como se refirió anteriormente, la realización de los barridos a diferentes ritmos de calentamiento permite analizar la cinética de cristalización de las muestras mediante el método de Kissinger¹¹. Representando $\ln(\beta/T_p^2)$ en función de $1/T_p$ para cada una de las diferentes composiciones se obtiene una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación (E) de los diferentes procesos en las diferentes muestras estudiadas.

**Figura 3.6.1.2.** Curvas de Kissinger para el cálculo de la entalpía de formación de la fase Fe_3Si y $(Fe,Ni)_3Si$ para las aleaciones con diferente cantidad de Ni.

¹¹ H.E. Kissinger. J. Res. NBS. **57** (1956) 217

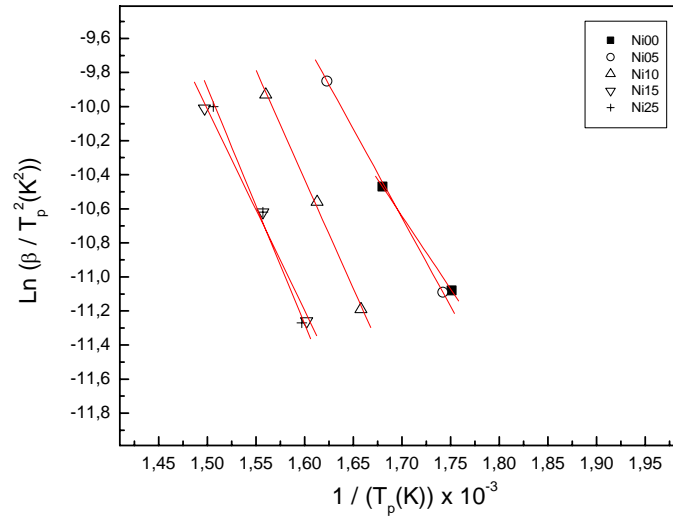


Figura 3.6.1.3. Curvas de Kissinger para el cálculo de la entalpía de formación de la fase FeB para las aleaciones con diferente cantidad de Ni.

3.7. Susceptibilidad-AC

La medida de la susceptibilidad-AC es un recurso ampliamente utilizado en el estudio de las propiedades físicas de materiales para, entre otras aplicaciones, detectar transiciones de fase¹².

La dependencia típica de la susceptibilidad-AC con la temperatura en materiales amorfos se representa en la Figura 3.7. Según el modelo micromagnético¹³, la susceptibilidad-AC aumenta linealmente con la temperatura para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Al seguir aumentando la temperatura se produce una disminución de los valores que está relacionada con la relajación magnética. Esto ocurre porque al encontrarse los materiales amorfos en un estado metaestable, las paredes de los dominios se fijan a los defectos presentes en el material y su movilidad aumenta al aumentar la temperatura. Sin embargo, según se sigue aumentando la temperatura los defectos se desplazan hacia posiciones de mínima energía debido a la activación de los procesos térmicos, y este desplazamiento de los defectos hacia posiciones que permiten

¹² L.M. García, J. Bartolomé, F.J. Lázaro, C. de Francisco, J.M. Muñoz. Phys. Rev. B. **21** (1996) 15238.

menor movilidad produce una disminución de la susceptibilidad-AC. Finalmente, y antes de caer, la dependencia de la susceptibilidad-AC con la temperatura presenta el llamado pico de Hopkinson¹⁴. Este máximo está relacionado con los cambios drásticos que se producen en el material cerca de la transición de fase ferro-paramagnética.

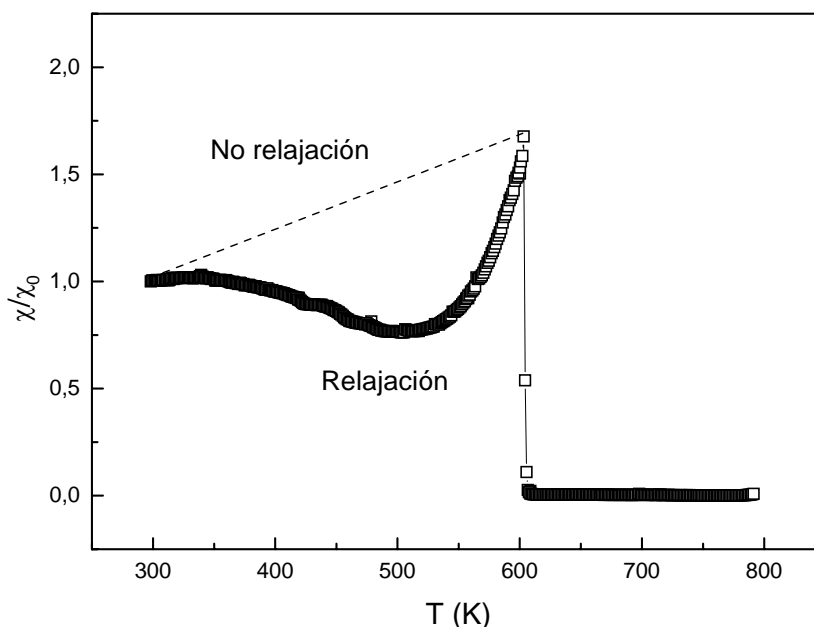


Figura 3.7. Representación de la variación de la susceptibilidad-AC relativa con la temperatura en una muestra amorfa

El análisis termomagnético de las muestras “as-cast” se realizó en el equipo de medida descrito en el apartado 2.3.6 puesto a punto por el Dr. R.Varga del Departamento de Física Experimental de la Facultad de Ciencias de la Universidad P.J. Safarik de Kosice (Eslovaquia), entre temperatura ambiente y 823 K. La amplitud del campo magnético utilizado para la realización de las medidas fue de $H = 0,036$ A/m a una frecuencia de 1 kHz. Las muestras se desimanaron previamente aplicándoles un campo alterno de 50 Hz durante 5 segundos. El ritmo de calentamiento fue de 2 grados por minuto y una vez alcanzada la temperatura máxima requerida se mantuvo constante durante 20 minutos para permitir la cristalización parcial del material. El ritmo de enfriamiento fue de 6 grados por minuto. Se utilizó una atmósfera de gas argón para prevenir la oxidación de las muestras.

¹³ H.Kromüller. Phil. Mag. B. **48** (1983) 127.

En las Figuras se ha representado la susceptibilidad-AC relativa al primer punto de medida para eliminar de esta manera los errores que se pudieran haber cometido al pesar o medir las muestras.

3.7.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

En la Figura 3.7.1.1 se observa como el comportamiento de todas las muestras estudiadas es similar, independientemente de la cantidad de Ni presente en las mismas. La presencia de diferentes cantidades de Ni en las aleaciones no influye apreciablemente en la relajación de la fase amorfa antes del pico Hopkinson, salvo en el desplazamiento hacia menores valores de la T_c de la fase amorfa según aumenta la cantidad de Ni en las muestras.

Como se comentó anteriormente, una vez alcanzados los 823 K se mantuvieron durante 20 minutos con el fin de permitir la cristalización parcial de las muestras.

Fue en el proceso de enfriamiento donde mayores diferencias encontramos de unas muestras a otras. Como se aprecia en las Figuras 3.7.1.2. a 3.7.1.5., según aumenta la cantidad de Ni en las muestras, al volver a temperatura ambiente se observa como el pico por efecto Hopkinson correspondiente a la fase Fe_3Si en el caso de la muestra sin Ni y a la fase $(Fe,Ni)_3Si$ en el resto de las muestras, se hace cada vez menos evidente, hasta llegar a la muestra con 25 % de Ni, en la que el aumento en la susceptibilidad-AC debido a la cristalización de la fase $(Fe,Ni)_3Si$ ha desaparecido por completo, puesto que en este caso no hay evidencias de que se haya llegado a formar. Esto se debe al diferente comportamiento que presentan las distintas muestras frente a la temperatura durante la medida. En el caso de la muestra con 25 % at. de Ni no se produjo, después de mantenerla a 823 K durante 20 minutos, ningún proceso que modificase su comportamiento magnético.

¹⁴ H.Kromüller. Phil. Mag. B. **48** (1983) 127.

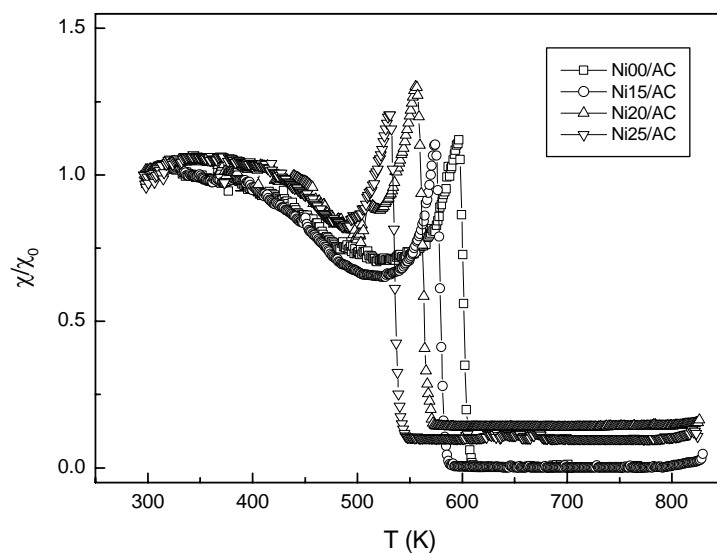


Figura 3.7.1.1. Curvas de análisis termomagnético de las aleaciones amorfas $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 0, 15, 20, 25$.

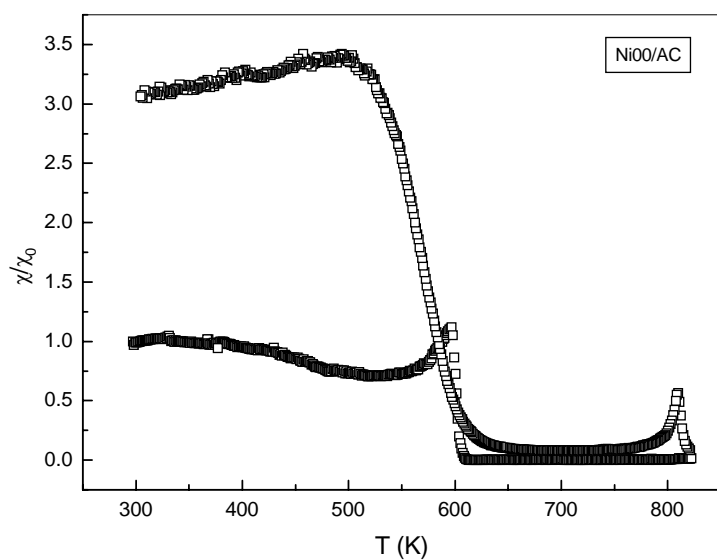


Figura 3.7.1.2. Curva de análisis termomagnético de la aleación amorfa $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

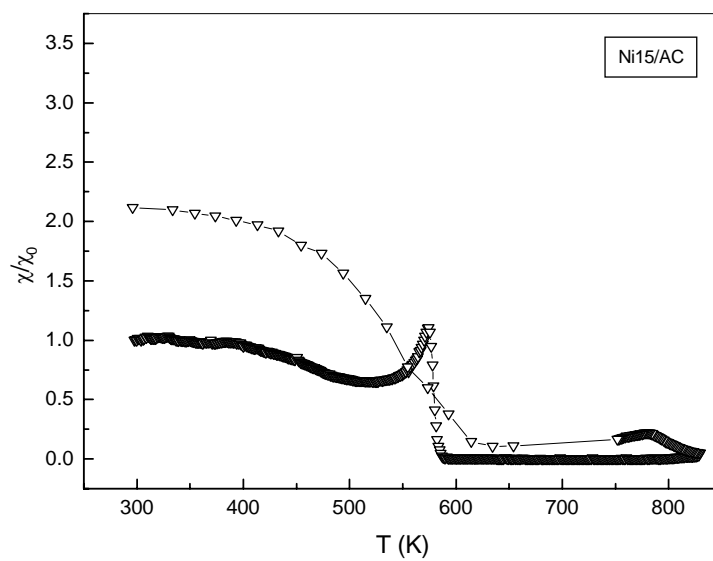


Figura 3.7.1.3. Curva de análisis termomagnético de la aleación amorfa $Ni_{15}Fe_{58.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

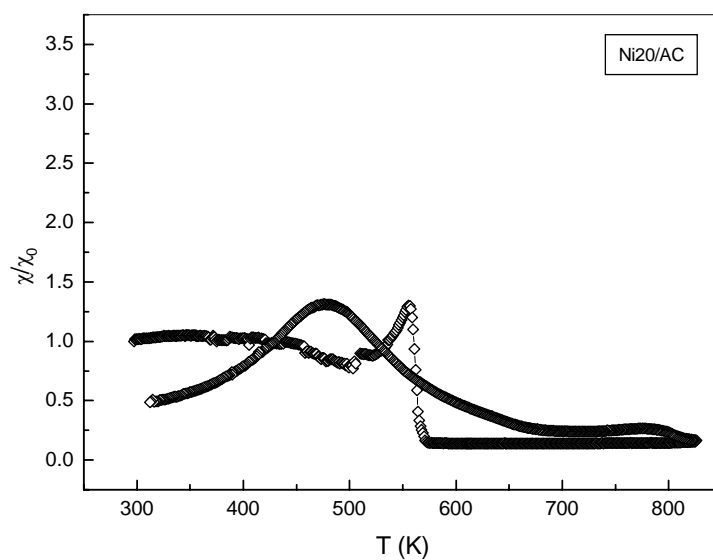


Figura 3.7.1.4 Curva de análisis termomagnético de la aleación amorfa $Ni_{20}Fe_{53.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

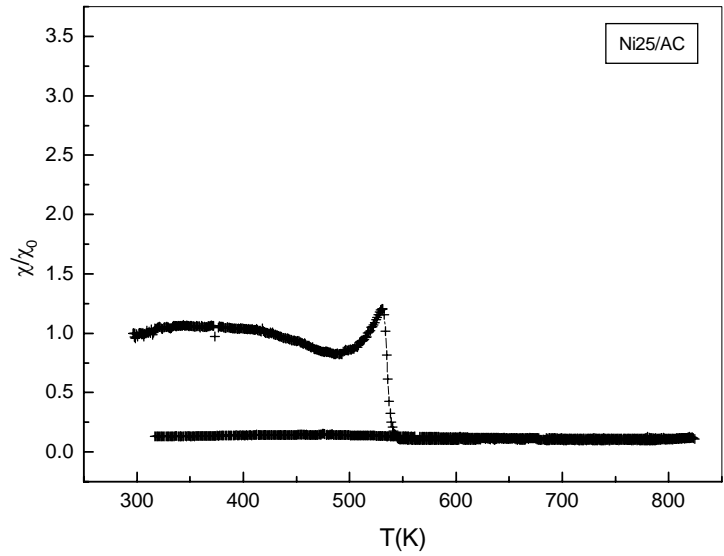


Figura 3.7.1.5. Curva de análisis termomagnético de la aleación amorfa $Ni_{25}Fe_{48.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

X	0	5	10	15	20	25
T _c (K)	603	606	596	583	565	543

Tabla 3.7.1.1. Temperaturas de Curie de la fase amorfa de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ obtenidas mediante esta técnica

De acuerdo con los valores presentados en la Tabla 3.7.1.1., y que se muestran en la Figura 3.7.1.6., la T_c de las aleaciones sin Ni y con un 5 % es prácticamente la misma. Sin embargo, para el resto de las aleaciones, según aumentamos la cantidad de Ni la T_c disminuye considerablemente. Esto debe de ser interpretado como una disminución del orden magnético, y por tanto del carácter ferromagnético de las aleaciones. Este efecto es debido a que tanto las distancias entre los átomos de Fe ferromagnéticos como la densidad de electrones d se ven alteradas.

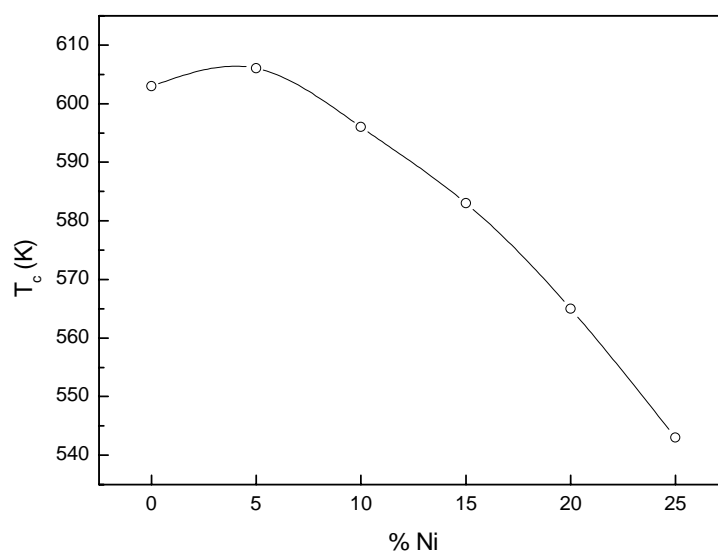


Figura 3.7.1.6. Evolución de la T_c de la fase amorfa de las diferentes aleaciones obtenidas mediante esta técnica.

Los valores de la susceptibilidad-AC aumentan durante el proceso de enfriamiento de las muestras porque, después del tratamiento térmico al que son sometidas, ha comenzado la cristalización de las muestras. Estos valores disminuyen con el contenido en Ni porque después de permanecer un tiempo a 823 K cada vez hay menos cantidad de material cristalizado, como corroboran los resultados de calorimetría diferencial de barrido que se presentaron anteriormente y de difracción de rayos X que se presentan en el capítulo siguiente.

La variación de la T_c de la fase amorfa de estas aleaciones con la concentración de Ni se relaciona con los valores de la imanación para el campo aplicado. Como puede comprobarse, la adición de Ni disminuye estos valores.

X	0	5	10	15	20	25
$\mu_0 M$ (T)	1.17	1.18	1.05	0.92	0.88	0.75

Tabla 3.7.1.2. Imanación a campo máximo aplicado de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ “as-cast” obtenida mediante esta técnica

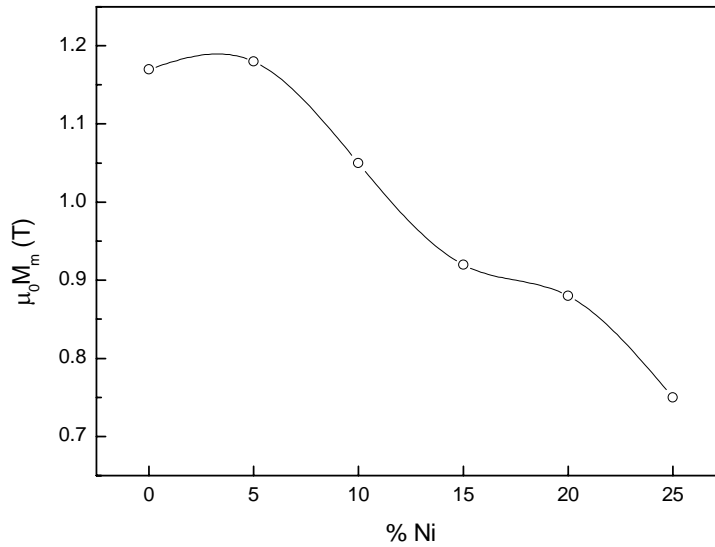


Figura 3.7.1.7. Evolución de la imanación a campo máximo aplicado para las muestras “as-cast” con diferentes cantidades de Ni, obtenidos mediante esta técnica.

3.8. Campo coercitivo e imanación de saturación a baja temperatura

Una vez conocidas las propiedades magnéticas a temperatura ambiente de las muestras de las diferentes composiciones resulta interesante conocer como evolucionan dichas propiedades a bajas temperaturas.

Estas medidas se realizaron en el Institut für Experimentalphysik de la Universidad Técnica de Viena con la colaboración y el equipo de medida diseñado y construido por el Dr. David Holzer. Se utilizó un trazador de ciclos de histéresis en régimen cuasi estático acoplado a un criostato de flujo de He Cryogenic Ltd. y con un controlador de temperatura Conductus Ltd.¹⁵.

¹⁵ David Holzer. Tesis Doctoral. Universidad Técnica de Viena (1998).

3.8.1. Aleaciones de composición $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

En las Figuras 3.8.1.1, 3.8.1.2 y 3.8.1.3 se muestran los ciclos de histéresis de las muestras con 5, 15 y 25 % at. de Ni realizados con un campo máximo aplicado de 225 A/m entre 300 y 25 K. Las muestras tenían una longitud de 0.1 m.

De la observación de las Figuras se deduce que la disminución de la temperatura por debajo de la temperatura ambiente no produce cambios considerables en el comportamiento magnético de las muestras. No hay prácticamente variación en la remanencia y la disminución de la temperatura de medida produce, tan sólo, un aumento de los valores de campo coercitivo asociado a una disminución de la susceptibilidad inicial. Por lo tanto, la disminución de la temperatura produce un aumento de la anisotropía magnetoelástica, obstaculizando el proceso de imanación.

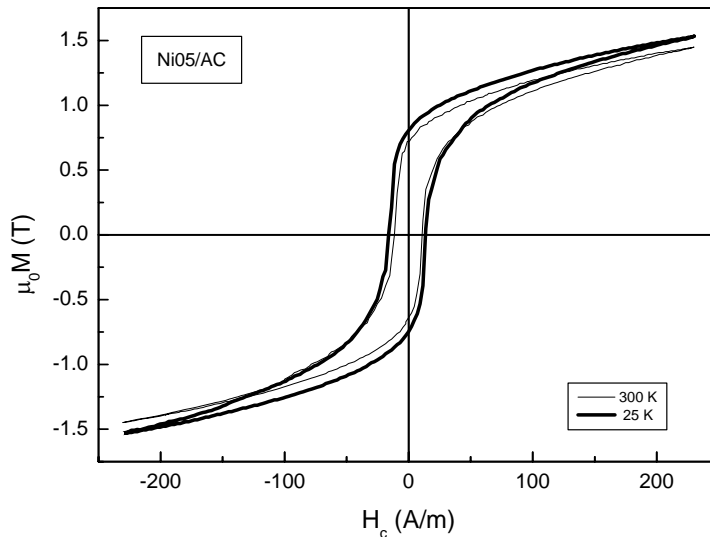


Figura 3.8.1.1. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas entre 25 y 300 K para muestras de composición $\text{Ni}_5\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

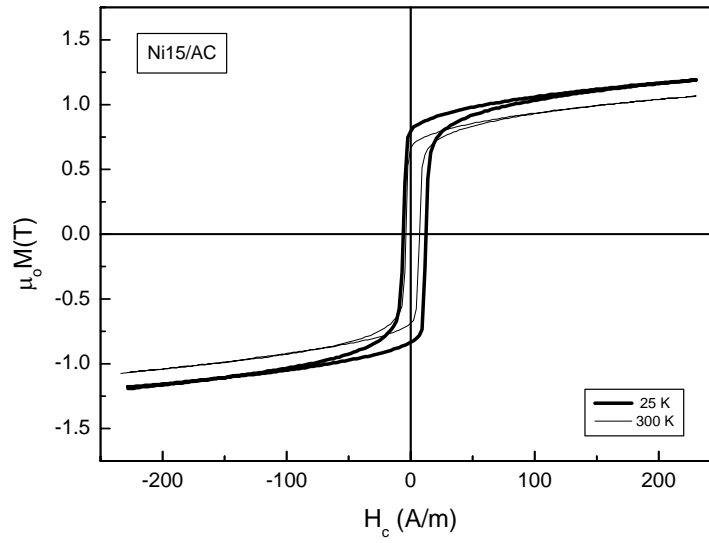


Figura 3.8.1.2. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas entre 25 y 300 K para muestras de composición $Ni_{15}Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

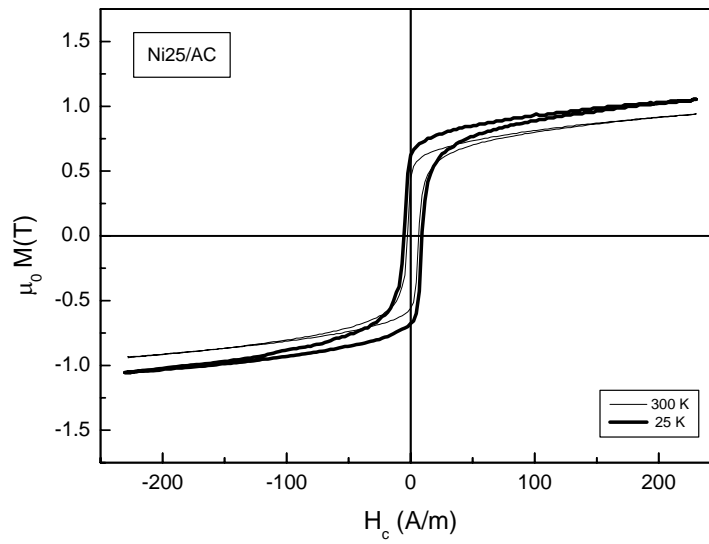


Figura 3.8.1.3. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas entre 50 y 300 K para muestras de composición $Ni_{25}Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

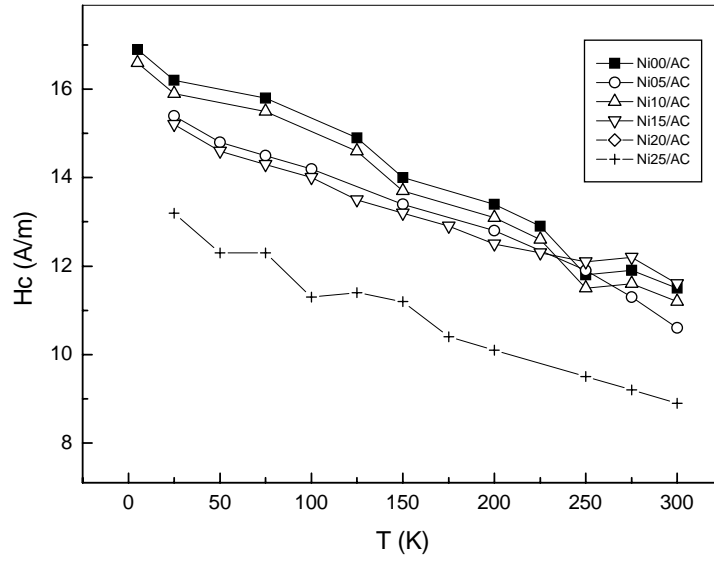


Figura 3.8.1.4. Dependencia con la temperatura del campo coercitivo (H_c) de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25).

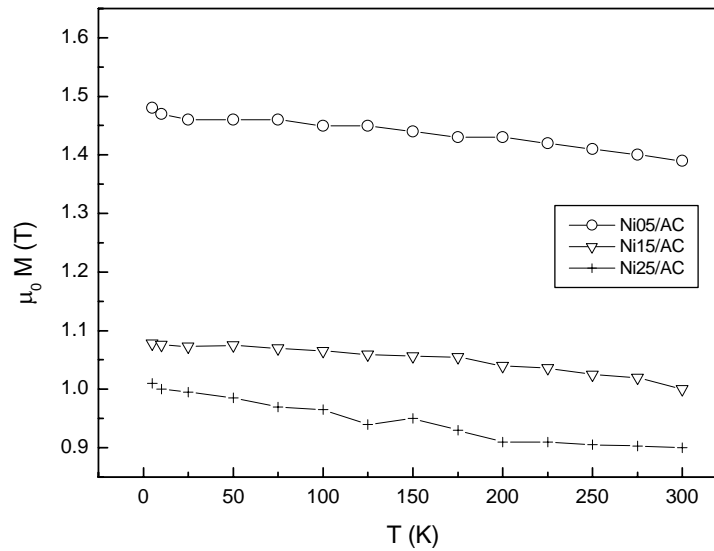


Figura 3.8.1.5. Dependencia de la imanación a campo máximo aplicado ($\mu_0 M$) de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25) con la temperatura.

3.9. Imanación a alta temperatura

Como se expuso en el apartado anterior, una vez conocidas las propiedades magnéticas a temperatura ambiente de las muestras de las diferentes composiciones resulta interesante conocer como evolucionan dichas propiedades, en este caso, a temperaturas entre 300 y 973 K.

Estas medidas han sido realizadas en una balanza magnética como la que se describe en el apartado 2.3.5. por el Dr. S. Roth en el I.F.W. de Dresden (Alemania).

Los experimentos, como se mencionó anteriormente, se llevaron a cabo entre 300 y 973 K con un campo magnético aplicado de 6 kA/m paralelo al plano de las cintas y un ritmo tanto de calentamiento como de enfriamiento de 10 grados por minuto.

3.9.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

En la Figura 3.9.1.1 se muestran las curvas de imanación frente a temperatura ($M(T)$) para muestras “as-cast” con diferentes cantidades de Ni.

Analizando en primer lugar la muestra sin Ni, se observa como disminuye la imanación según aumenta la temperatura, hasta que aproximadamente a 600 K, según presentan las curvas de la Figura 3.9.1.3., correspondientes a las derivadas de las curvas de imanación respecto de la temperatura, se produce la transición ferro-paramagnética. De esta forma podemos determinar la temperatura de Curie de la fase amorfa. Al seguir aumentando la temperatura comienza la cristalización de la fase Fe_3Si , con el consiguiente aumento del valor de la imanación, que vuelve a caer al producirse la transición ferro-paramagnética de dicha fase.

El comportamiento de la imanación durante el proceso de enfriamiento de la muestra es típico de una muestra ferromagnética parcialmente cristalizada. El cambio de curvatura alrededor de 700 K pone de manifiesto la presencia de cierta cantidad de muestra no cristalizada.

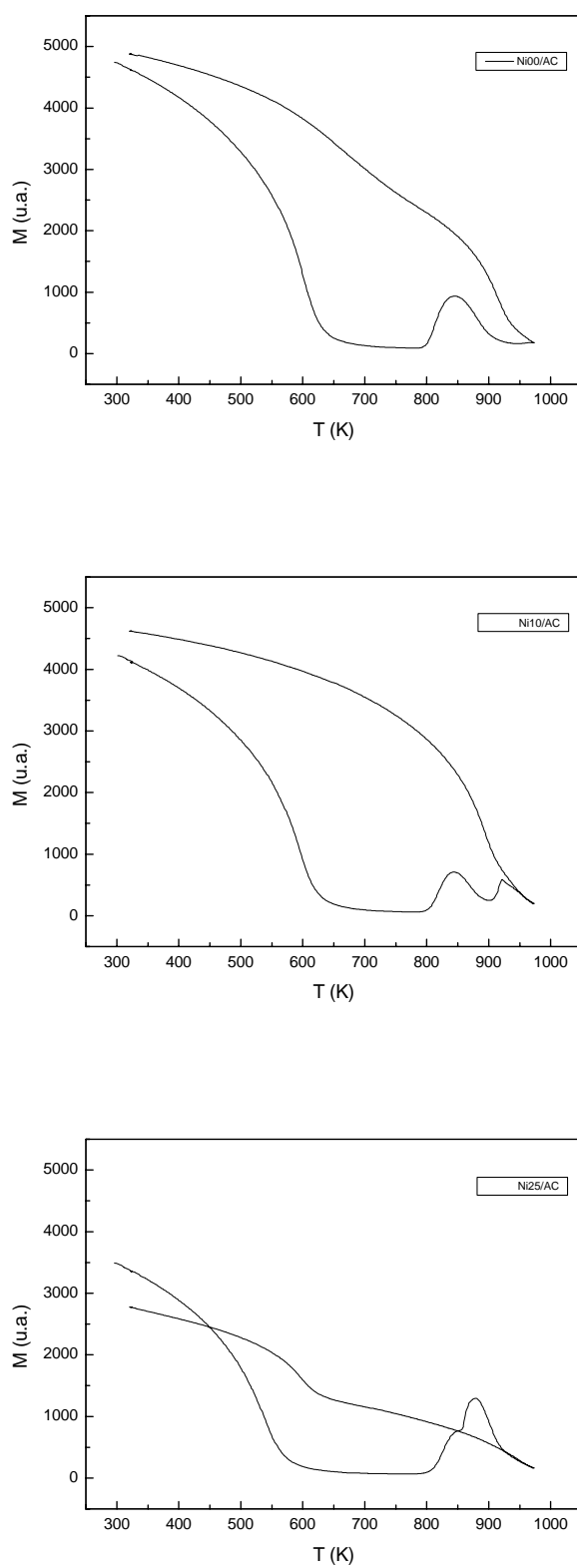


Figura 3.9.1.1. Evolución de la imanación con la temperatura ($M(T)$) de las muestras "as cast" de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 0, 10$ y 25

En las curvas correspondientes a las muestras con 10 y 25 % at. de Ni se observa como, aparte de presentar una menor imanación a temperatura ambiente según aumenta la cantidad de Ni, la temperatura de Curie de la fase amorfa se adelanta debido fundamentalmente a la menor cantidad de átomos de Fe presente en la aleación. Respecto del aumento de la imanación a partir de una cierta temperatura, que aparece como consecuencia del comienzo de la cristalización de la fase $(Fe,Ni)_3Si$, es interesante hacer notar como las dos muestras consideradas evolucionan en un primer momento de forma similar. La diferencia fundamental la encontramos en que según sigue aumentando la temperatura, en la muestra con 25 % at. de Ni aparece superpuesta con la fase $(Fe,Ni)_3Si$ otra fase que se puede identificar con la de composición $Fe_3NiSi_{1.5}$. En la muestra con 10 % at. de Ni también aparece, como así lo indican las curvas de las Figuras 3.9.1.1 y 3.9.1.2, esta última fase, pero desplazada hacia mayores temperaturas.

En la Figura 3.9.1.3., como se menciona anteriormente, se presentan las curvas obtenidas de la realización de la derivada de las curvas de imanación respecto de la temperatura para diferentes muestras “as-cast”. De ellas obtenemos información acerca de las temperaturas de Curie de cada una de las fases así como de las temperaturas de comienzo de la cristalización de dichas fases.

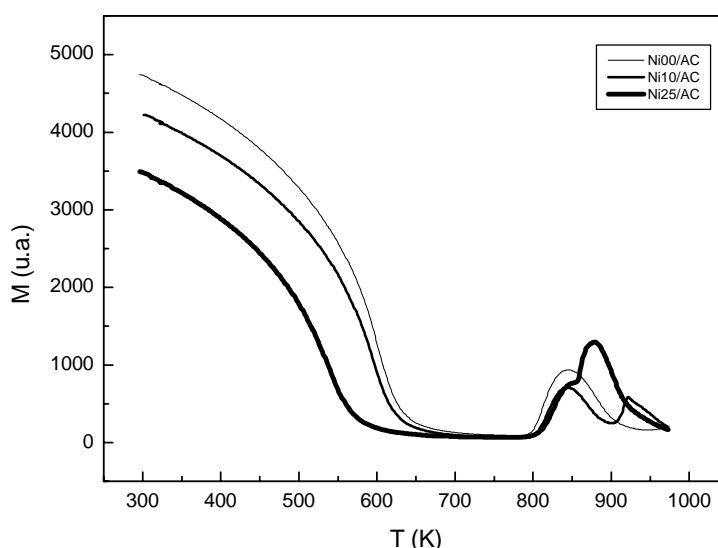


Figura 3.9.1.2. Evolución de la imanación con la temperatura ($M(T)$) de las muestras “as cast” de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 0, 10$ y 25 .

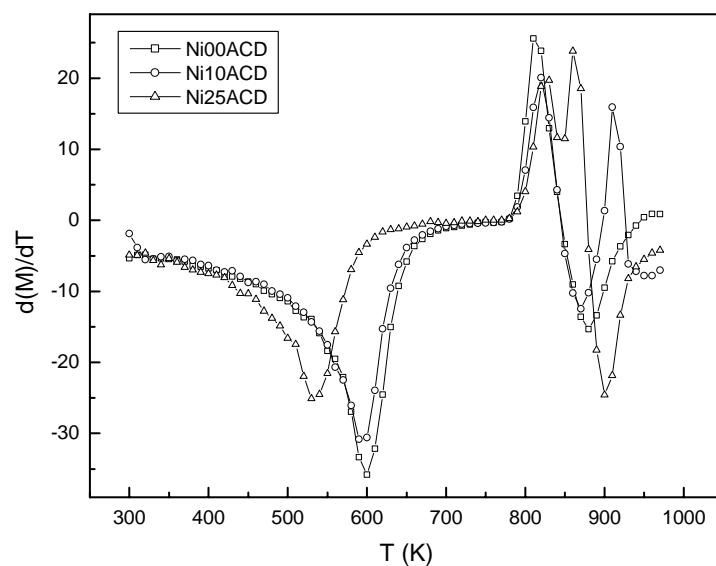


Figura 3.9.1.3. Evolución de la derivada de la imanación con la temperatura $d(M(T))/dT$ de las muestras "as-cast" composición $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ con $x = 0, 10$ y 25 .

En el caso de la muestra que no contiene Ni, se observa como el mínimo que aparece a 600 K se corresponde con la T_c de la fase amorfa. A 810 K la curva presenta un máximo que se corresponde con el pico de cristalización de la fase Fe_3Si que se obtuvo mediante calorimetría diferencial de barrido realizada a un ritmo de calentamiento de 10 grados por minuto.

En la muestra con un 10 % at. de Ni la T_c de la fase amorfa aparece a 590 K. Este desplazamiento hacia menores temperaturas está motivado por el aumento de la proporción de átomos de Ni respecto de átomos de Fe. A 820 y 910 K la curva presenta dos máximos, que se corresponden con los picos de cristalización de las fases $(\text{Fe,Ni})_3\text{Si}$ y FeB que se obtuvo mediante calorimetría diferencial de barrido realizada a un ritmo de calentamiento de 10 grados por minuto.

En la muestra con un 25 % at. de Ni la T_c de la fase amorfa aparece a 530 K. Este desplazamiento hacia menores temperaturas está motivado, al igual que en el caso de la muestra con 15 % at. de Ni, por la mayor proporción de átomos de Ni respecto de átomos de Fe. A 830 y 860 K la curva presenta dos máximos, que se corresponden con los picos de cristalización de las fases $(\text{Fe,Ni})_3\text{Si}$ y FeB que se obtuvo mediante

calorimetría diferencial de barrido realizada a un ritmo de calentamiento de 10 grados por minuto.

X	0	10	25
$T_c(K)$	600	590	530
$T_1(K)$	810	820	830
$T_2(K)$	-	910	860

Tabla 3.9.1.1. Temperaturas de Curie de la fase amorfa y de cristalización de las fases Fe_3Si , $(Fe,Ni)_3Si$ y FeB de las aleaciones $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, obtenidas mediante esta técnica

3.10. Conclusiones

En este apartado se resumen y relacionan los resultados obtenidos en los trabajos realizados para poder establecer las conclusiones más relevantes, que se presentarán en el capítulo 6 de esta memoria.

Como se ha comprobado, los diagramas de difracción de rayos X de las muestras “as-cast” no presentan variaciones significativas al modificar las proporciones de Fe y Ni. En todas ellas aparece el halo amorfo centrado en $2\theta = 45^\circ$ característico de la ausencia de orden cristalino.

En el caso de la información que obtenemos de la espectroscopia Mössbauer, tanto los espectros como las distribuciones de campo hiperfino de las diferentes muestras son prácticamente iguales. Únicamente la representación de los valores de campo hiperfino máximo ($\langle B_{hf} \rangle$) frente al porcentaje de Ni muestran la disminución de los mismos (desde 20.8 T para la muestra Ni00/AC hasta 19.0 T para la muestra Ni25/AC) debido a la menor contribución de los átomos de Ni respecto de los de Fe al momento magnético total de las muestras.

Los ciclos de histéresis de las muestras “as-cast” medidas a temperatura ambiente confirman el comportamiento magnético blando (de 11.5 A/m para la muestra Ni00/AC a 8.9 A/m para la muestra Ni25/AC) de todas las aleaciones estudiadas, tal y como era de esperar por su estado amorfo.

La constante de magnetostricción (λ_s) de todas las muestras es positiva y elevada (de 19.7×10^{-6} para Ni00/AC a 11.7×10^{-6} para Ni25/AC) como corresponde a materiales amorfos ricos en Fe. La variación de sus valores se corresponde con el grado de amorficidad de cada una de las muestras en el momento de ser fabricada debido a inhomogeneidades composicionales.

Los estudios de calorimetría diferencial muestran que a medida que aumenta la cantidad de Ni en las muestras se acercan los picos de cristalización de las fases Fe_3Si , $(Fe,Ni)_3Si$ y FeB presentes en la aleación de partida (desde los 158 K de la muestra Ni00/AC hasta los 39 K de la muestra Ni25/AC estudiadas a un ritmo de calentamiento de 20 grados por minuto) porque se adelanta la temperatura de cristalización de las fases que contiene B (desde 969 K para Ni00/AC hasta 868 K para Ni25/AC realizado a un ritmo de calentamiento de 10 grados por minuto).

Las medidas de susceptibilidad-AC confirman la influencia de la incorporación del Ni en la aleación de partida, adelantando la transición ferro-paramagnética, y por tanto la temperatura de Curie, según aumenta la cantidad de Ni (desde 603 K para la muestra Ni00/AC hasta 543 K para la muestra Ni25/AC). La imanación de las muestras medida mediante esta técnica pone de manifiesto la disminución de la misma desde 1.17 T para la muestra Ni00/AC hasta 0.75 T para la muestra Ni25/AC.

El campo coercitivo y la imanación de saturación a baja temperatura presentan en todas las muestras el comportamiento típico de los amorfos ferromagnéticos, en los que la disminución de la temperatura produce un aumento de la anisotropía magnetoelástica que obstaculiza el proceso de imanación.

La imanación a alta temperatura presenta también el comportamiento típico de los amorfos ferromagnéticos. Según aumentamos la temperatura se produce la transición ferro-paramagnética de la fase amorfa desde los 600 K de la muestra

Ni00/AC hasta los 530 K de la muestra Ni25/AC. Posteriormente se produce un aumento en los valores de la imanación debido al comienzo de la cristalización de las fases Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$, para volver a caer cuando se produce la transición ferro-paramagnética de dichas fases.

4. Estudio de la influencia de la incorporación de Ni en la estructura y en las propiedades magnéticas de aleaciones FeSiBNbCu durante el proceso de cristalización

De los estudios de calorimetría diferencial de barrido realizados a las muestras “as-cast”, presentados en el capítulo anterior, se obtuvieron los valores de las temperaturas de cristalización de las diferentes fases cristalinas.

Partiendo de las muestras “as-cast”, y una vez comprobado mediante la realización de difractogramas de rayos X que las muestras no presentaban picos que evidenciaran su cristalinidad, se les realizaron tratamientos térmicos isócronos en vacío de 1 hora de duración a diferentes temperaturas. A continuación se repitió el mismo proceso de caracterización, tanto estructural como magnética que en el caso de las muestras “as-cast”^{1,2,3}.

4.1. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos se realizaron, en todos los casos, según se expuso de forma más detallada en el apartado 2.1.3.

Partiendo de cintas de 0.1 m de longitud de las diferentes aleaciones “as-cast” se sometió a las mismas a tratamientos isócronos en vacío (10^{-4} mm Hg) de 1 hora de duración a diferentes temperaturas entre 673 y 973 K.

¹ P. Agudo, J.M. García, M. Vázquez, A. Hernando, P. Crespo, R. Varga, P. Vojtanik, H. Sassik, R. Grössinger. Proceedings of the V International Workshop on Noncrystalline Solids. Rivas y López-Quintela (Editores). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998).

² P. Agudo, M. Vázquez. J. Appl. Phys. (aceptado para publicar enero 2005).

³ P. Vojtanik, E. Komová, R. Varga, R. Matejko, R. Grössinger, H. Sassik, P. Agudo, M. Vázquez, A. Hernando. J. Phys. IV France. **8** (1998) Pr2-111.

La identificación de las muestras se hizo de la misma manera que en el capítulo anterior, expuesta en el apartado 3.1.

4.2. Difracción de rayos X

Para verificar la estructura de las cintas se utilizó el difractómetro de rayos X Siemens D5000 del Instituto de Magnetismo Aplicado. Los difractogramas se realizaron utilizando la radiación K_α de Cu de longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ cubriendo un ángulo 2θ entre 40° y 90° , con un paso de $0^\circ 02$ y un tiempo de 2 s en cada paso.

4.2.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Las Figuras 4.2.1.1 a 4.2.1.6 presentan los difractogramas de las muestras con 0, 5, 10, 15, 20 y 25 % at. de Ni tanto “as-cast”, ya analizadas en el capítulo anterior, como tratadas a 673, 723, 773, 823, 873 y 973 K.

En los difractogramas correspondientes a las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 673 y 723 K no se aprecia pico cristalino alguno en ninguna de las aleaciones estudiadas. Se distinguen los dos halos característicos de las muestras amorfas, lo que induce a pensar que, hasta la temperatura de 723 K, el tratamiento térmico no ha dado lugar a cristalización alguna o presentan una fracción cristalizada menor a la que puede detectarse mediante esta técnica. No obstante, sí se aprecia un cambio en el espectro de las muestras tratadas a 723 K con respecto a las muestras “as-cast”. El halo principal sufre, en todos los casos, un ligero estrechamiento a la vez que se le advierte un pequeño desplazamiento hacia ángulos más altos. Estos cambios son normales dentro del proceso de relajación estructural que sufre toda muestra amorfa “as-cast” tras someterla a cualquier tratamiento térmico que no suponga cristalización⁴.

Para el resto de temperaturas de tratamiento, 773, 823, 873 y 973 K, los difractogramas correspondientes muestran evidentes picos de cristalización. Estos picos

⁴ P.Gorría, J.S.Garitaonandía, J.M.Barandiarán. Mat. Sci. & Engin. A **226-228**. Supplement (1997) 175.

y el halo de la fase amorfa evolucionan en intensidad, indicando la cantidad de cada fase existente en cada una de las muestras. A su vez, la considerable anchura de los picos indica el pequeño tamaño de los cristales que se van formando. Los máximos corresponden principalmente, en el caso de la aleación sin Ni, a una fase cristalina cúbica centrada en las caras de Fe_3Si , a una fase cristalina desordenada cúbica centrada en el interior $(Fe,Ni)_3Si$ para todas las temperaturas de tratamiento en las muestras con hasta un 15 % at. de Ni, y hasta 873 K en el caso de las muestras con 20 y 25 % at. de Ni. Para temperaturas de tratamiento de 973 K se observa, en las muestras con 20 y 25 % at. de Ni la desaparición de dicha fase y la aparición de una fase cristalina tetragonal $Fe_3NiSi_{1.5}$.

Analizando los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente se observa un retraso en la temperatura de aparición de los picos correspondientes a las fases Fe_3Si y $(Fe,Ni)_3Si$ según aumenta el contenido en Ni, así como la aparición, para la misma temperatura de tratamiento, de los picos correspondientes a las fases $(Fe,Ni)_3Si$ y $Fe_3NiSi_{1.5}$.

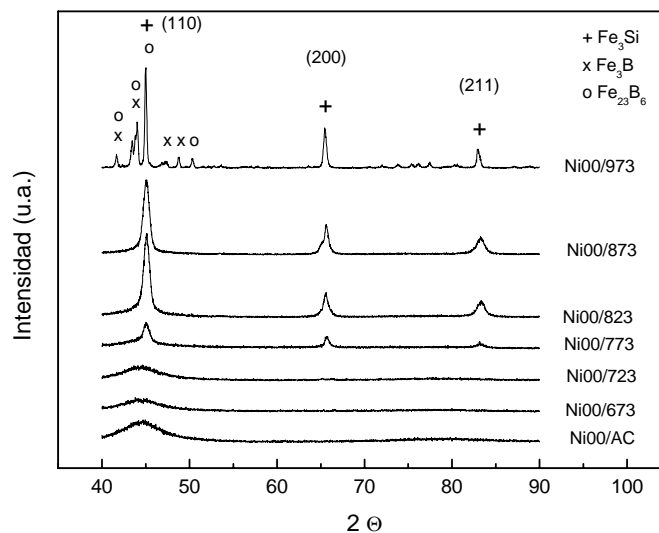


Figura 4.2.1.1. Difractogramas de la aleación de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x=0$ “as-cast” y tratada a diferentes temperaturas.

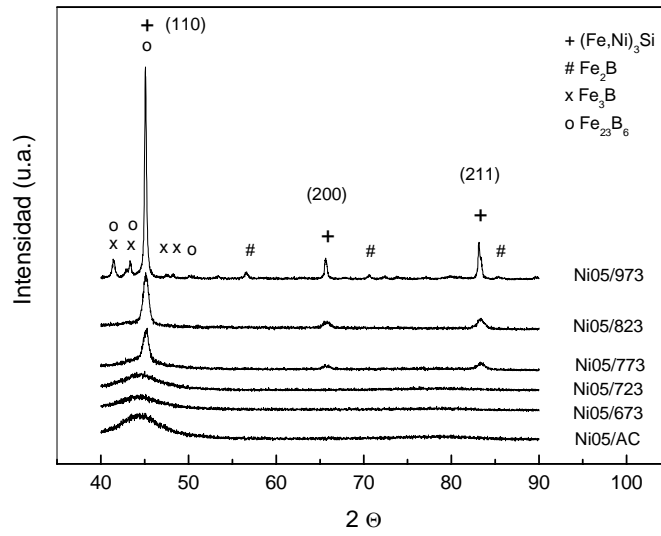


Figura 4.2.1.2. Difractogramas de la aleación de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x=5$ “as-cast” y tratada a diferentes temperaturas.

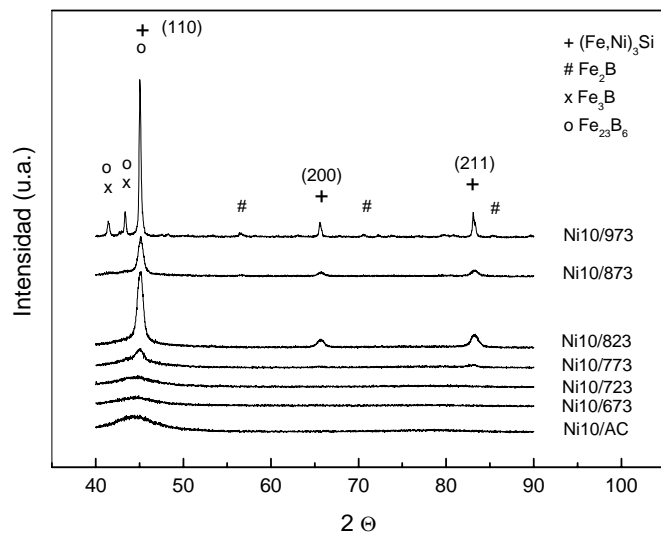


Figura 4.2.1.3. Difractogramas de la aleación de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x=10$ “as-cast” y tratada a diferentes temperaturas.

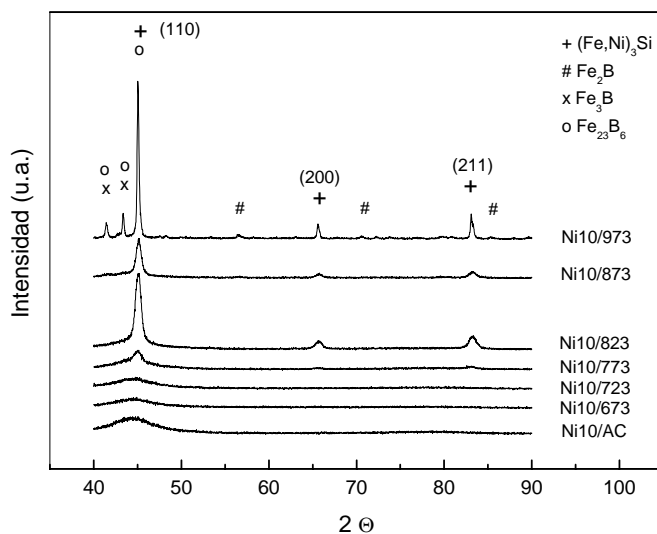


Figura 4.2.1.4. Difractogramas de la aleación de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x=15$ "as-cast" y tratada a diferentes temperaturas.

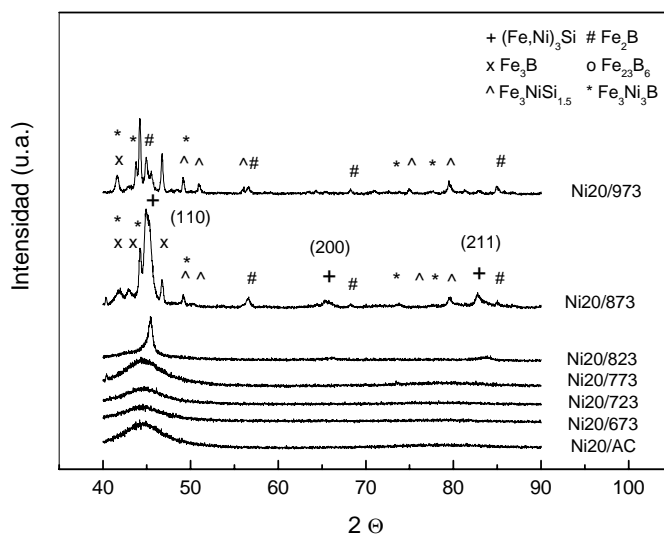


Figura 4.2.1.5. Difractogramas de la aleación de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x=20$ "as-cast" y tratada a diferentes temperaturas.

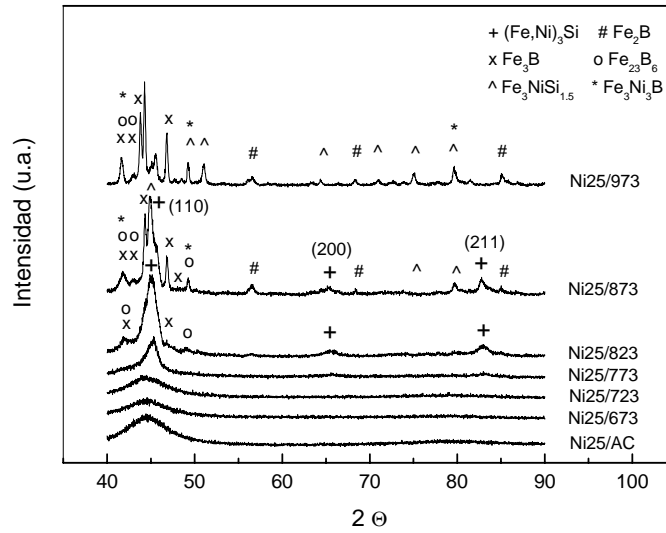


Figura 4.2.1.6. Difractogramas de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 25$ “as-cast” y tratadas a diferentes temperaturas.

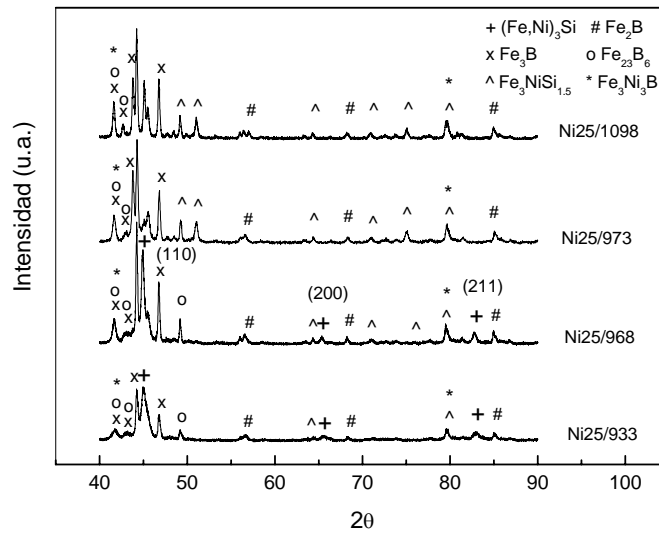


Figura 4.2.1.7. Difractogramas de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 25$ tratadas a diferentes temperaturas.

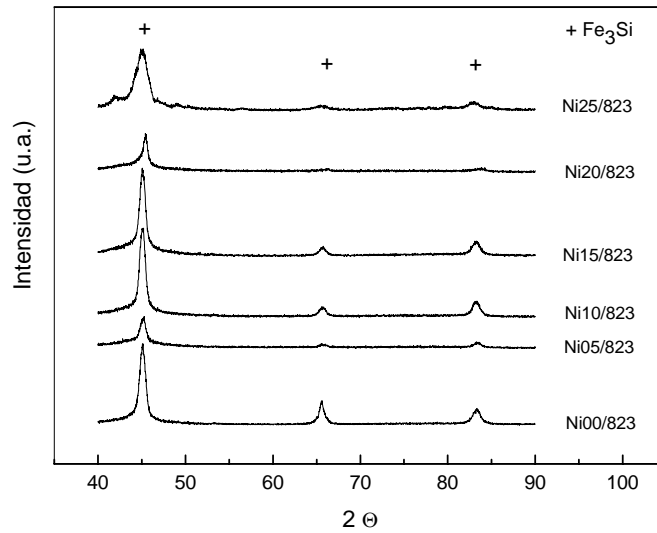


Figura 4.2.1.8. Difractogramas de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25 tratadas a 823 K .

Las Figuras 4.2.1.8 a 4.2.1.10 presentan los difractogramas de las muestras con diferente contenido en Ni tratadas térmicamente a la misma temperatura. En ellas se observa como la intensidad de los picos de difracción disminuye y la anchura de los picos aumenta según se incrementa el contenido en Ni de las muestras, lo que pone de manifiesto tanto el retraso en el proceso de cristalización como la cantidad de fase cristalizada de cada una de las diferentes aleaciones.

Como puede observarse, en ninguna de las muestras con hasta un 15% at. de Ni tratadas a 873 y 973 K se aprecian picos de intensidad correspondientes a las fases que contienen Ni, lo que induce a pensar que a esas temperaturas el Ni todavía se encuentra difundido en una gran proporción en la matriz amorfa. Únicamente en las muestras con 20 y 25% at. de Ni tratadas a 873 y 973 K es posible identificar dichas fases, concretamente $Fe_3NiSi_{1.5}$ y Fe_3Ni_3B .

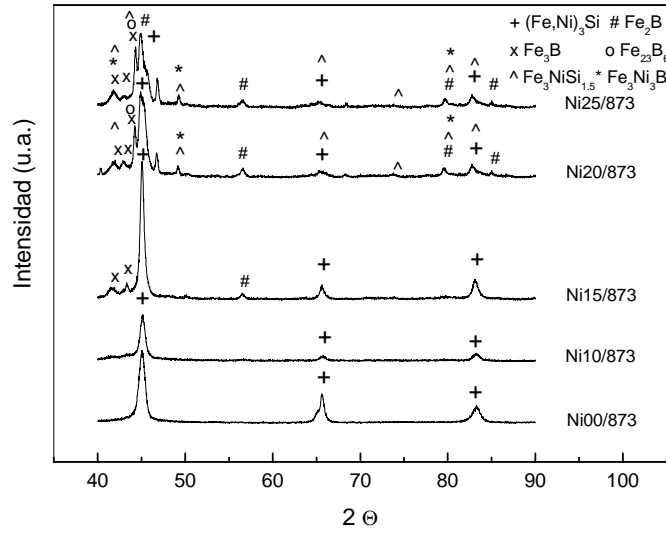


Figura 4.2.1.9. Difractogramas de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25 tratadas a 873 K.

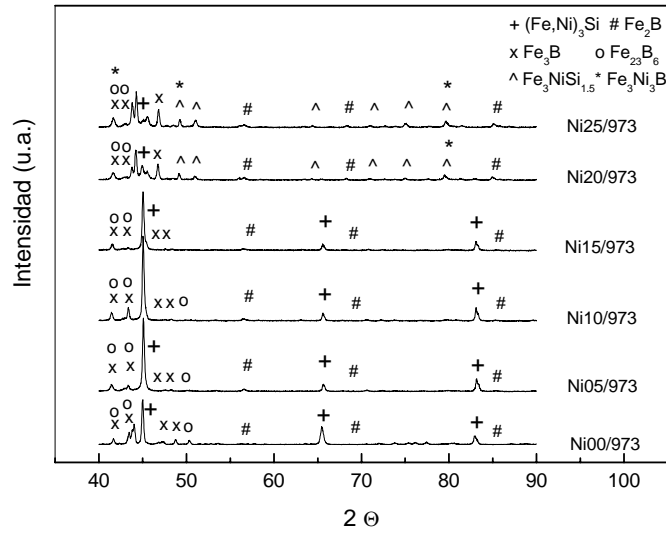


Figura 4.2.1.10. Difractogramas de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 0, 5, 10, 15, 20$ y 25 tratadas a 973 K.

Analizando la información que nos aportan los difractogramas se han calculado los parámetros de red (a) de las fases cristalinas Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$, utilizando el método⁵ del $\cos\theta\cot\theta$ para las reflexiones (110), (200) y (211). Los porcentajes de Si en la fase Fe_3Si correspondiente a los parámetros de red (a) calculados se han obtenido utilizando datos presentes en la literatura^{6,7}. Estos valores se presentan en las Tablas 4.2.1.1 a 4.2.1.6. Los tamaños de grano $\langle\delta\rangle$ han sido estimados a partir de la anchura de los picos de difracción de las muestras y de una muestra patrón de α -Fe, haciendo uso de la fórmula de Scherrer⁸.

Muestra	a (Å)	$\langle\delta\rangle$ (nm)	x	% Si
Ni00/773	2.8420	10.2	17	16
Ni00/823	2.8405	11.3	19	17
Ni00/873	2.8395	17.1	-	18
Ni00/973	-	34.8	-	-

Tabla 4.2.1.1. Parámetros de red, tamaños de grano, fracción cristalizada y porcentaje de Si de la fase Fe_3Si las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 0$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Muestra	a (Å)	$\langle\delta\rangle$ (nm)
Ni05/773	2.8300	8.8
Ni05/823	2.8395	8.9
Ni05/873	-	-
Ni05/973	2.8420	35.6

Tabla 4.2.1.2. Parámetros de red y tamaños de grano de la fase $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 5$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

⁵ B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley (1967) 330.

⁶ O.V.Nielsen, J.R.Petersen, G.Herzer. IEEE Trans. Magn. EMMA '93.

⁷ R.M.Bozorth. "Ferromagnetism". ", Ed. Van Nostrand, New York (1951).

⁸ B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley (1967) 102.

Muestra	a (Å)	$\langle\delta\rangle$ (nm)
Ni10/773	2.8345	5.2
Ni10/823	2.8390	10.8
Ni10/873	2.8460	11.9
Ni10/973	2.8440	37.0

Tabla 4.2.1.3. Parámetros de red y tamaños de grano de la fase $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 10$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Muestra	a (Å)	$\langle\delta\rangle$ (nm)
Ni15/773	2.8390	10.2
Ni15/823	2.8425	10.8
Ni15/873	2.8430	17.2
Ni15/973	2.8445	34.9

Tabla 4.2.1.4. Parámetros de red y tamaños de grano de la fase $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 15$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Muestra	a (Å)	$\langle\delta\rangle$ (nm)
Ni20/773	-	-
Ni20/823	2.8170	11.1
Ni20/873	2.8515	9.0
Ni20/973	2.8505	21.0

Tabla 4.2.1.5. Parámetros de red y tamaños de grano de la fase $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 20$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Muestra	a (Å)	$\langle\delta\rangle$ (nm)
Ni25/773	2.8290	5.0
Ni25/823	2.8525	5.3
Ni25/873	-	-
Ni25/973	-	-

Tabla 4.2.1.6. Parámetros de red y tamaños de grano de la fase $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ para $x = 25$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

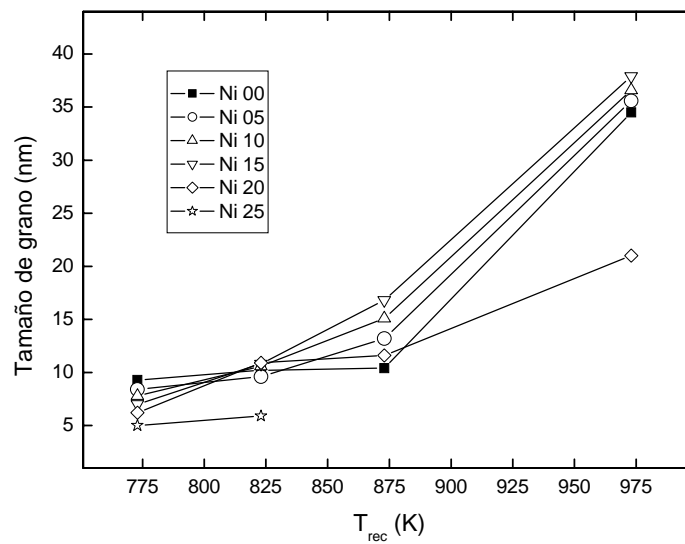


Figura 4.2.1.9. Evolución del tamaño de grano cristalino de las fases Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y diferentes tratamientos térmicos.

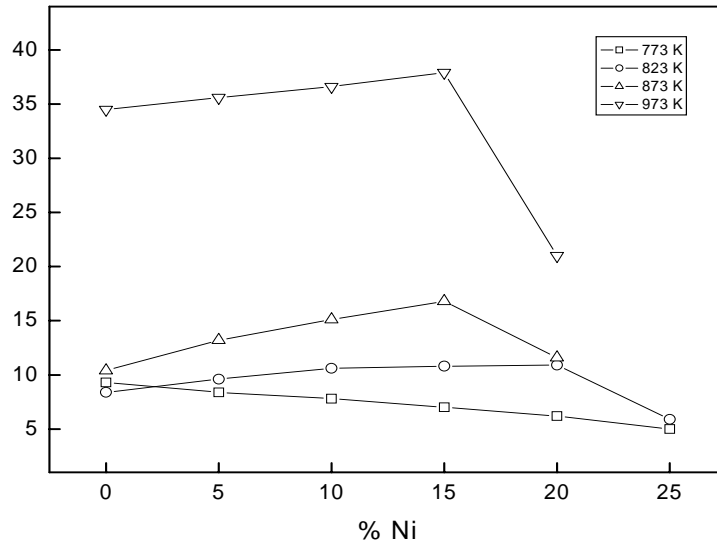


Figura 4.2.1.10. Evolución del tamaño de grano cristalino de las fases Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y diferentes tratamientos térmicos.

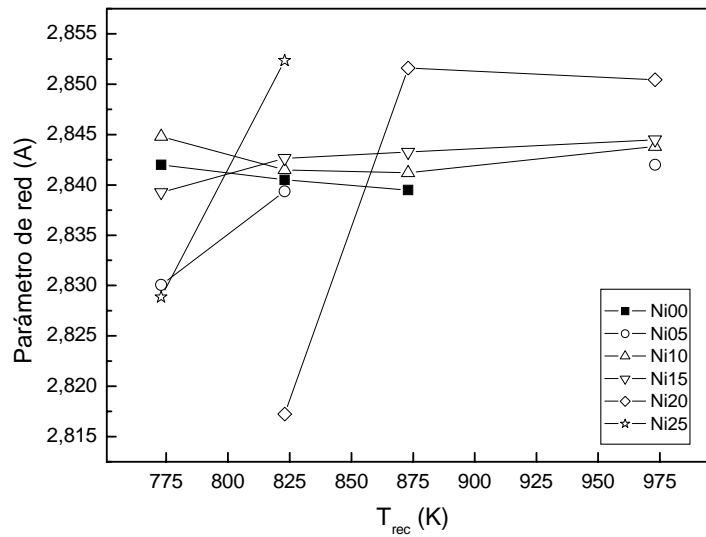


Figura 4.2.1.11. Evolución del parámetro de red (a) de las fases Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y diferentes tratamientos térmicos.

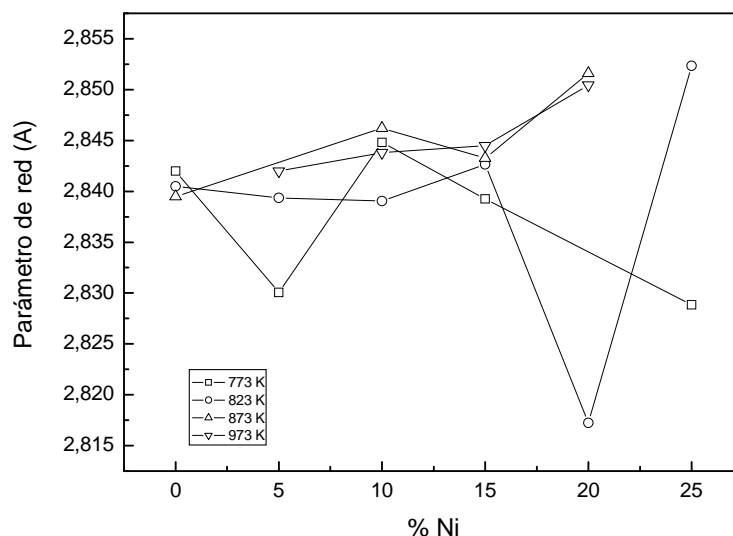


Figura 4.2.1.12. Evolución del parámetro de red (a) de las fases Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$ de las aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y diferentes tratamientos térmicos.

Como puede observarse, en las muestras en las que está presente el Ni, los parámetros de red correspondientes a la fase $(Fe,Ni)_3Si$ aumentan, en vez de disminuir⁹, con la temperatura de tratamiento, lo que nos hace suponer que no sólo son los átomos de Si los que están se están introduciendo en la red del Fe, sino que también se produce la entrada de cierta cantidad de átomos de Ni.

Analizando las gráficas y los resultados expuestos anteriormente se deduce que, hasta temperaturas de tratamiento de 873 K, la cristalización de la aleación de composición base $FeSiBNbCu$, en la que no se encuentra presente el Ni, se caracteriza por la formación de la fase nanocristalina cúbica centrada en las caras de Fe_3Si . Para temperaturas de tratamiento superiores se observan, además de los picos correspondientes a las fases anteriormente citadas, picos de difracción correspondientes a fases cristalinas en las que el B está presente.

En las muestras de composición $NiFeSiBCuNb$ con 5, 10 y 15 % atómico de Ni tratamientos térmicos de hasta 823 K reproducen fundamentalmente la estructura de una

fase nanocristalina desordenada de estructura cúbica centrada en el cuerpo de $(Fe,Ni)_3Si$, avalada por el aumento de los valores del parámetro de red (a) de dichas estructuras. Las reflexiones de dicha fase son prácticamente idénticas que las de la fase tetragonal $Fe_3NiSi_{1.5}$ con parámetros de red $a = b = 0.8325$ nm y $c = 0.903$ nm y podrían estar enmascaradas por estas¹⁰. Tratamientos térmicos por encima de 823 K llevan a la descomposición de las dos fases nanocristalinas citadas anteriormente, al crecimiento de los granos y a la aparición de fases cristalinas de alta anisotropía en los que se encuentra presente el B.

La influencia del Ni en la cinética de cristalización y evolución de la estructura en las muestras con 20 y 25 % atómico de Ni se hace en estos casos aún más evidente.

Si aumentamos la temperatura de tratamiento de estas aleaciones hasta los 973 K el tamaño de los granos aumenta, efecto que está relacionado con la disminución de la cantidad de fase amorfa y el aumento de las fases cristalinas. En este caso también aparecen, como se muestra en los difractogramas que se presentan en las Figuras 4.2.1.5 y 4.2.1.6. correspondientes a las muestras a las que se les ha sustituido el 20 y el 25 % atómico de Fe por Ni, picos de cierta intensidad en los difractogramas de rayos X correspondientes, como se apuntó anteriormente, a las fases tetragonal $Fe_3NiSi_{1.5}$ y Fe_3Ni_3B .

⁹ R.M.Bozorth. "Ferromagnetism". Van Nostrand. New York. 1983. pags. 74, 79 y 572

¹⁰ P.Duhaj, P.Svec, J.Sitek, D.Janickovic. Mat. Sci. Eng. A **304-306** (2001) 178

4.3. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer de las muestras tratadas térmicamente se realizaron, al igual que en el caso de las muestras “as-cast”, en el equipo de espectroscopia del Instituto de Magnetismo Aplicado descrito en el apartado 2.2.3.

4.3.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Como se expuso en el apartado 3.3. del capítulo anterior, el ajuste de los espectros experimentales de las muestras “as-cast” se realizó considerando una única contribución correspondiente a la fase amorfa. En el caso de los espectros experimentales de las muestras tratadas térmicamente se han ajustado utilizando como referencia los valores de los parámetros hiperfinos de los subespectros de Fe_3Si ^{11,12}, a los que se les ha añadido una distribución de campos hiperfinos para completar el ajuste de la fase amorfa remanente en caso de ser necesario.

Para realizar el ajuste de los espectros experimentales de cada una de las muestras se han dejado libres cinco parámetros: el campo hiperfino (B_{hf}), el desplazamiento isomérico (I_S), el desplazamiento cuadrupolar (Q_S), la anchura de línea (LW) y el porcentaje relativo de área resonante, pero se ha restringido el rango de variación de sus respectivos valores alrededor de los valores encontrados, como se mencionó anteriormente, para las aleaciones de Fe_3Si . En la primera fase del ajuste se fijaron los valores para las anchuras de las líneas y se dejaron variar en la segunda fase, con la intención de refinar el ajuste. Sin embargo, no se ha obtenido un incremento apreciable en sus valores, permaneciendo estos muy cercanos a los obtenidos para la muestra de α -Fe (0.30 mm/s) utilizada para calibrar el espectro. La variación de la anchura de línea ajustará los efectos de las deformaciones de la red y los efectos de la interfase sobre los parámetros hiperfinos en el espectro total.

La forma de las distribuciones de las muestras sometidas a tratamiento térmico, y por tanto parcialmente cristalizadas, muestran las inhomogeneidades composicionales

¹¹ G.Hampel, A.Pundt, J.Hesse. J.Phys.: Condens. Matter. **4** (1992) 3195.

de la matriz amorfa, debidas al proceso de cristalización. A medida que el proceso de nanocristalización avanza, la matriz amorfa se empobrece en Fe y el $\langle B_{hf} \rangle$ decrece^{13,14}. Sin embargo algunos átomos de Fe permanecen con altos valores para el $\langle B_{hf} \rangle$, lo que indica la existencia de zonas ricas en Fe, que probablemente deben su existencia a los gradientes de concentración de dicho elemento en la muestra.

Las distribuciones de campos hiperfinos ($P(B_{hf})$) de las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 673 y 723 K presentan, en el caso de las tres composiciones presentadas en esta memoria (0,15 y 25 % at. de Ni), perfiles similares aunque, debido al proceso de relajación, en la distribución de las muestras tratadas térmicamente el máximo de la contribución está situado en valores ligeramente más altos que en las muestras “as-cast”. Es a partir de las muestras tratada a 773 K donde se hacen evidentes los cambios que produce la cristalización parcial en la distribución de campo magnético hiperfino de la fase amorfa. Esta y las distribuciones de las muestras tratadas a temperaturas más altas presentan varias contribuciones, indicando que la fase amorfa está perdiendo su inicial homogeneidad composicional. Como puede observarse en las Figuras 4.3.1.2, 4.3.1.5 y 4.3.1.8 los valores de $\langle B_{hf} \rangle$ reflejan también estos cambios. Como ya se había comentado anteriormente, el $\langle B_{hf} \rangle$ disminuye a medida que la fracción cristalizada de la muestra es mayor, mostrando así la pérdida de Fe que sufre la fase amorfa. En las distribuciones de campos hiperfinos también se puede apreciar una contribución a campos altos, lo que puede ser consecuencia de que todavía quedan, como se comentó anteriormente, entornos ricos en Fe en la fase amorfa.

Dada la gran cantidad de subespectros con los que se trabaja es necesario realizar varios ajustes. El número de parámetros a ajustar es muy grande y no se pueden dejar variar aleatoriamente los valores de cada parámetro, ya que el programa de ajuste no sería capaz de llevar a cabo dicha tarea.

Para obtener el área relativa de las diferentes líneas en cada subespectro se realizó en primer lugar el ajuste de las muestras tratadas a 973 K, con la intención de tener una idea sobre los valores de las áreas relativas de las líneas en las muestras con

¹² M. Miglierini. J. Phys. Cond. Matter. **6** (1994) 1431.

¹³ M. Miglierini. J. Phys. Cond. Matter. **6** (1994) 1431

un porcentaje alto de fase Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$, y así facilitar el ajuste de los espectros de las muestras con un porcentaje menor de esta fase. Al dejar variar el área relativa de las líneas de la muestra totalmente cristalizada la razón entre las áreas encontrada fue aproximadamente 2.6:1.9:1, muy parecida a la obtenida para el α -Fe.

Volviendo a las muestras parcialmente cristalizadas, se debe tener en cuenta que en estas coexisten una fase amorfa y al menos otra cristalina, con lo cual el método de ajuste que se debe de llevar a cabo es diferente al de las muestras totalmente cristalizadas. Para ajustar el subespectro de la fase amorfa es necesario introducir en el programa de ajuste una distribución de campos hiperfinos, y debido a algunas restricciones en el número de parámetros que se pueden dejar libres en el programa de ajuste para fases amorfas, se fijó el valor para la razón de áreas de las líneas 1 y 3 (D13) al valor obtenido en el ajuste de la muestra totalmente cristalizada (2.6 mm/s), dejando variar la razón de áreas de las líneas 2 y 3 (D23). El valor obtenido en las muestras con diferente composición tratadas a 773, 823 y 873 K fue de aproximadamente 2 mm/s, por lo que se fijó este valor para simplificar los ajustes. El hecho de que la razón D13 no tenga un valor de 3 mm/s (incluso en el α -Fe de calibración el valor es 2.5-2.6 mm/s) como correspondería a una muestra ferromagnética ideal, es achacable al espesor de las muestras¹⁵ (30 μm). Este valor del espesor puede ser lo suficientemente grande para que se produzcan fenómenos de multiabsorción en las muestras analizadas, y estos fenómenos afecten al valor de la razón D13. Se ha elegido un patrón de calibración del equipo con un espesor parecido al de las muestras con el fin de que la comparación de resultados se haga en óptimas condiciones.

Aún con las restricciones hechas, el número de parámetros libres en el ajuste, incluyendo la fase amorfa, fue superior a 25. Se debe prestar atención al realizar los sucesivos ajustes en mantener, durante las sucesivas fases del ajuste, los valores de cada parámetro en los rangos adecuados. Los valores que aparecen en las Tablas 4.3.1.1., 4.3.1.2 y 4.3.1.3 reflejan un buen acuerdo entre los valores obtenidos de los parámetros correspondientes al mismo subespectro en muestras diferentes, lo que lleva a pensar que el procedimiento utilizado durante el ajuste es correcto.

¹⁴ P.Gorria, J.S.Garitaonandia, J.M.Barandiaran. Mat. Sci. Eng. A. **226-228**. Supplement (1997). 175

¹⁵ Pedro Gorriá Korres. Tesis Doctoral. 1996.

Los porcentajes de las diferentes fases en cada una de las muestras están reunidos en las Tablas 4.3.1.1, 4.3.1.2 y 4.3.1.3. Estos porcentajes han sido determinados a partir del área resonante normalizada de cada subespectro, que es proporcional a la cantidad de Fe en cada fase. En los casos en los que haya varios subespectros que correspondan a una sola fase se han de sumar las cantidades de Fe calculadas de cada subespectro. Finalmente, el porcentaje de cada fase se determina teniendo en cuenta la composición de la fase (cantidad estequiométrica en átomos de cada elemento) y la cantidad de Fe previamente calculada.

Los ajustes de los espectros Mössbauer han sido hechos de manera diferente según sea el estado de cristalización de las muestras. En las muestras tratadas térmicamente hasta cierta temperatura y dependiendo del porcentaje de Ni, los espectros se han ajustado utilizando cinco subespectros para la fase Fe_3Si o $(Fe,Ni)_3Si$ y una distribución de campos hiperfinos para la matriz amorfa remanente. Para las muestras tratadas térmicamente a mayores temperaturas los ajustes se han llevado a cabo asumiendo, por una parte, la desaparición de la fase amorfa y por otra la existencia de las fases cristalinas ricas en B y Ni.

En las Tablas 4.3.1.1, 4.3.1.2 y 4.3.1.3 se presentan los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos para cada subespectro en cada muestra. Se puede comprobar el buen acuerdo entre los valores que se obtienen para un mismo parámetro de un subespectro en muestras diferentes.

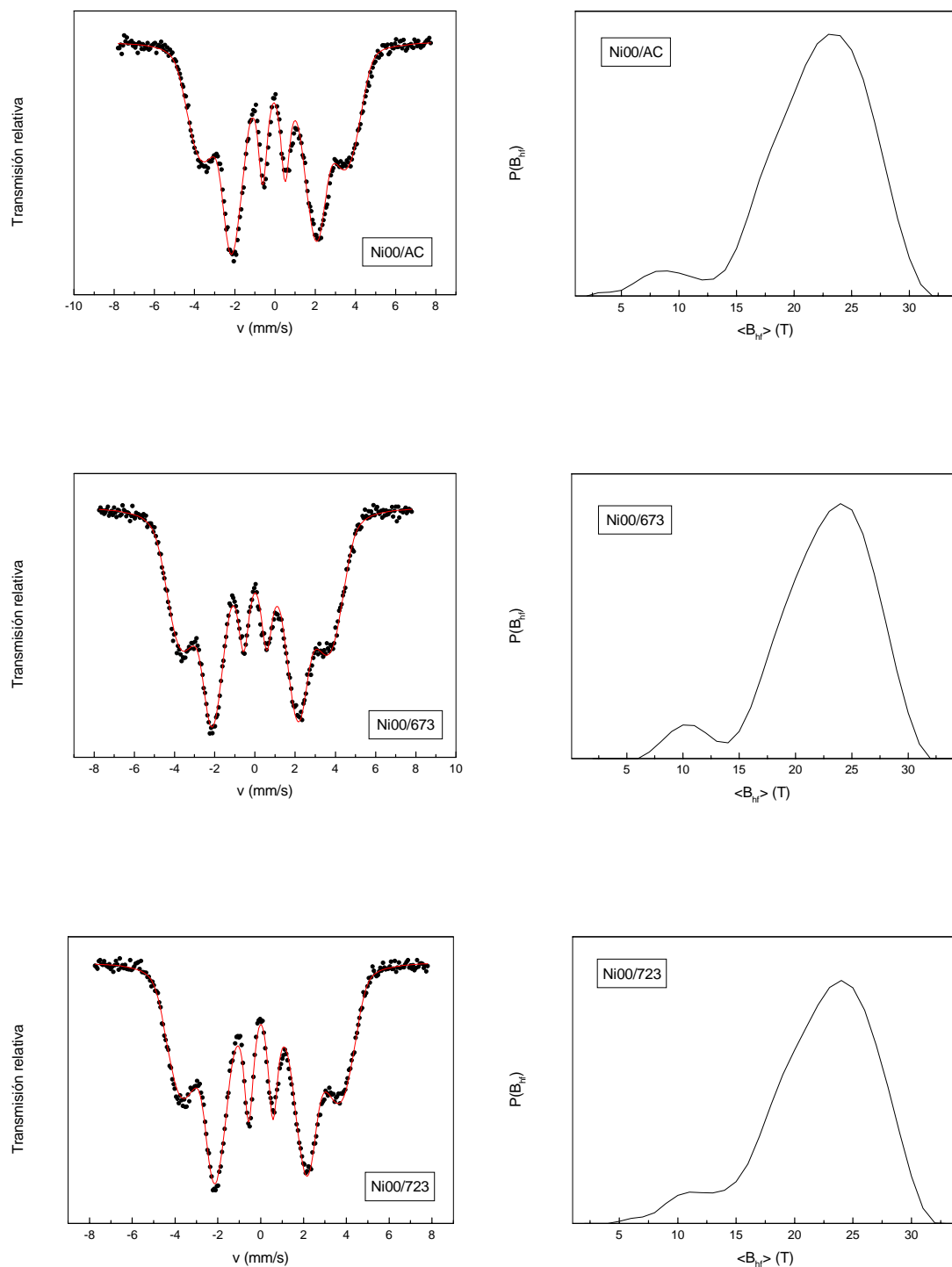


Figura 4.3.1.1. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0$).

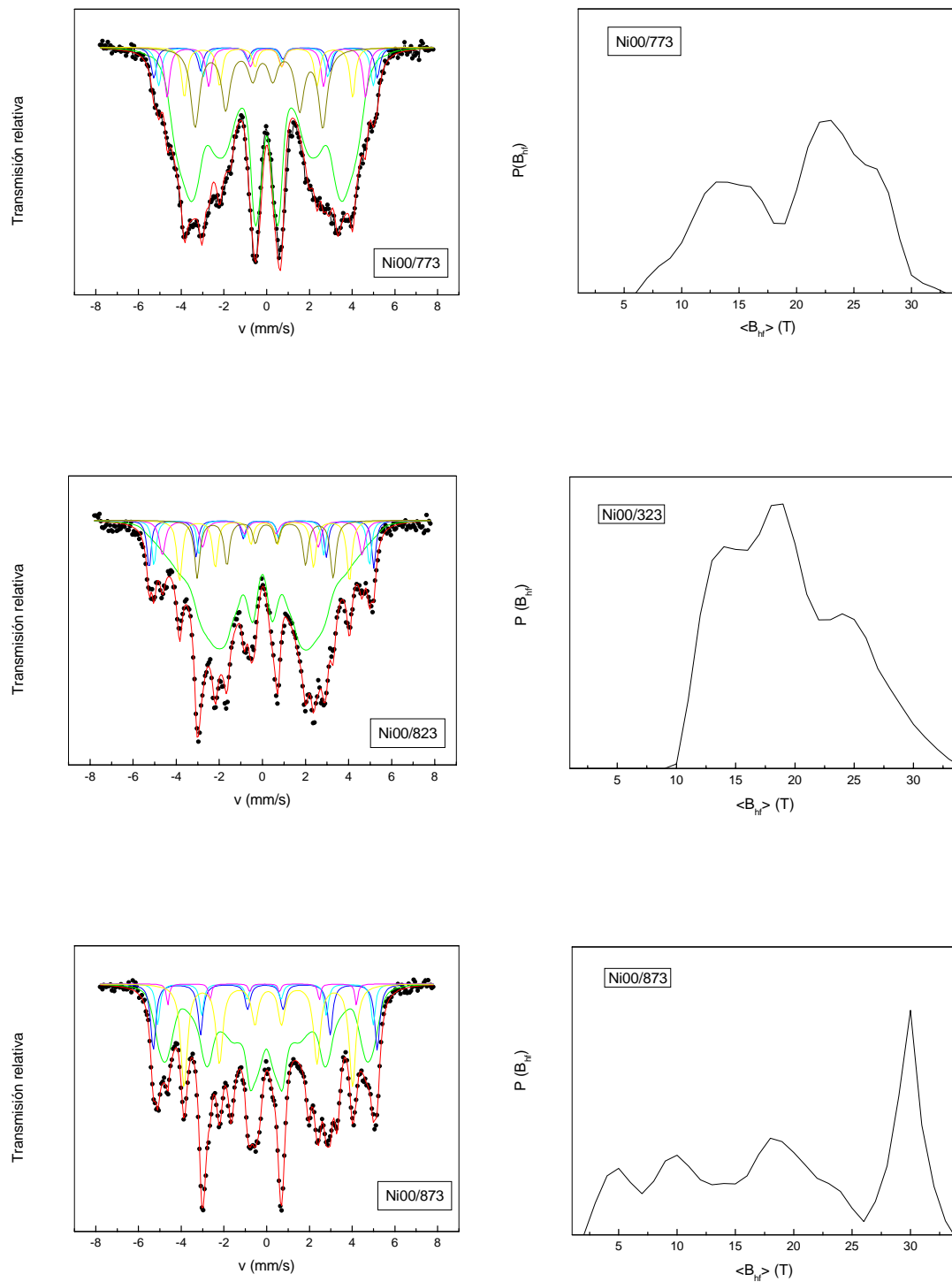


Figura 4.3.1.1. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0$).

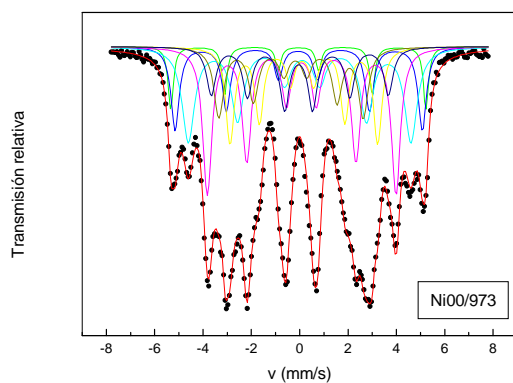


Figura 4.3.1.1. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 0$).

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni00/AC	20.8	0.010	3.1

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni00/673	21.2	0.014	2.9

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni00/723	21.2	0.007	2.7

Ni00/773	B_{hf} (T)	Q_s (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
Amorfo	19.4	-	0.01	-	65.2
A4	19.5	-0.01	0.06	0.34	29.7
A5	24.6	-0.02	0.09	0.33	30.4
A6	28.6	-0.07	0.02	0.44	10.6
D	30.4	-0.10	0.01	0.16	13.2
D + A7 + A8	31.5	0.03	0.00	0.27	16.1

Ni00/823	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
Amorfo	18.3	-	0.01	-	65.2
A4	19.5	-0.05	0.15	0.31	29.7
A5	24.4	0.01	0.09	0.28	30.4
A6	28.7	0.08	-0.05	0.33	10.6
D	30.9	0.01	-0.04	0.24	13.2
D + A7 + A8	32.3	0.01	-0.05	0.24	16.1

Ni00/873	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
Amorfo	18.1	-	-0.04	-	48.2
A4	19.5	-0.04	0.14	0.40	28.1
A5	24.5	0.02	0.08	0.36	30.2
A6	28.4	0.07	-0.06	0.26	7.0
D	31.1	0.01	-0.04	0.39	9.9
D + A7 + A8	32.4	-0.01	-0.06	0.25	24.8

Ni00/973	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
A4	18.9	0.07	0.14	0.42	14.3
A5	24.2	0.01	0.07	0.45	23.2
A6	28.5	-0.01	0.05	0.62	20.7
D	31.7	0.03	-0.06	0.41	12.1
D + A7 + A8	32.7	-0.00	-0.05	0.26	5.7
Fe ₃ B	22.7	0.05	-0.02	0.46	11.8
Fe ₂₃ B ₆	12.5	-0.17	-0.27	0.49	12.2

* I_s se da relativo al cero de velocidades del espectro del Fe metálico.

**Calculado a partir del área relativa de cada subespectro.

Tabla 4.3.1.1. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de las aleaciones tratadas a diferentes temperaturas.

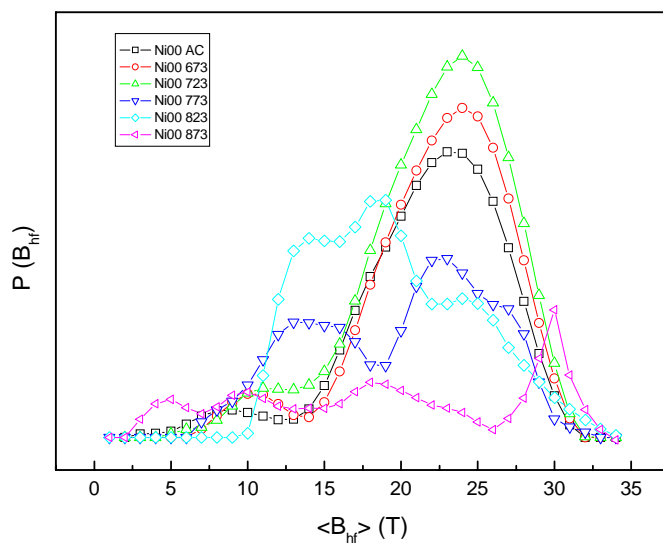


Figura 4.3.1.2. Distribuciones de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) para las muestras de composición $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ tratadas a diferentes temperaturas.

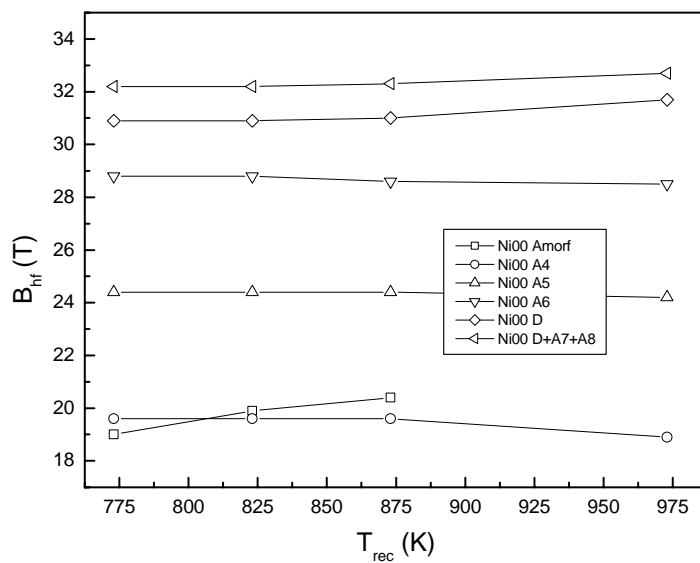


Figura 4.3.1.3. Evolución de los valores de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) de los átomos de Fe con diferentes entornos en la aleación $Fe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

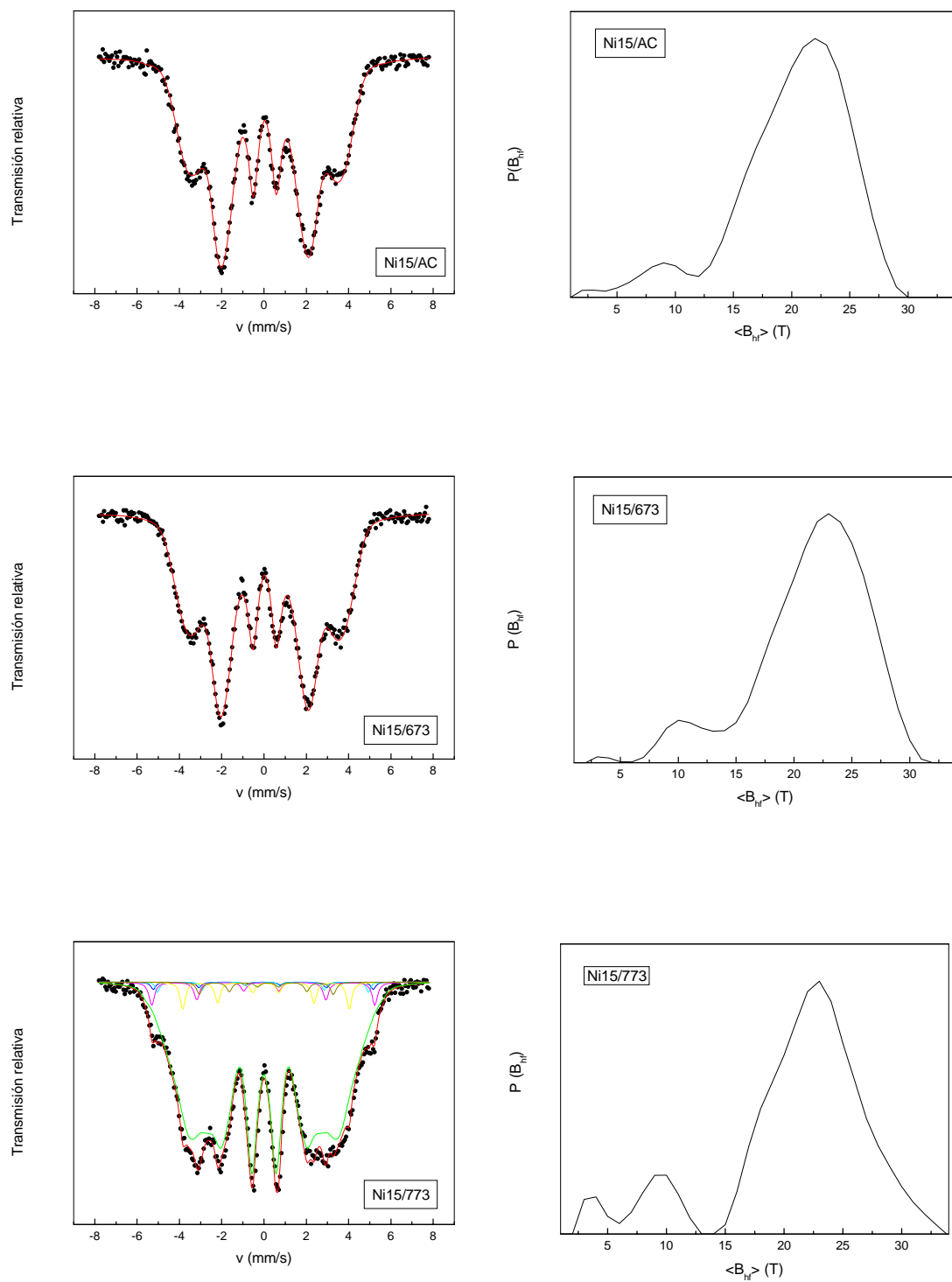


Figura 4.3.1.4. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 15$).

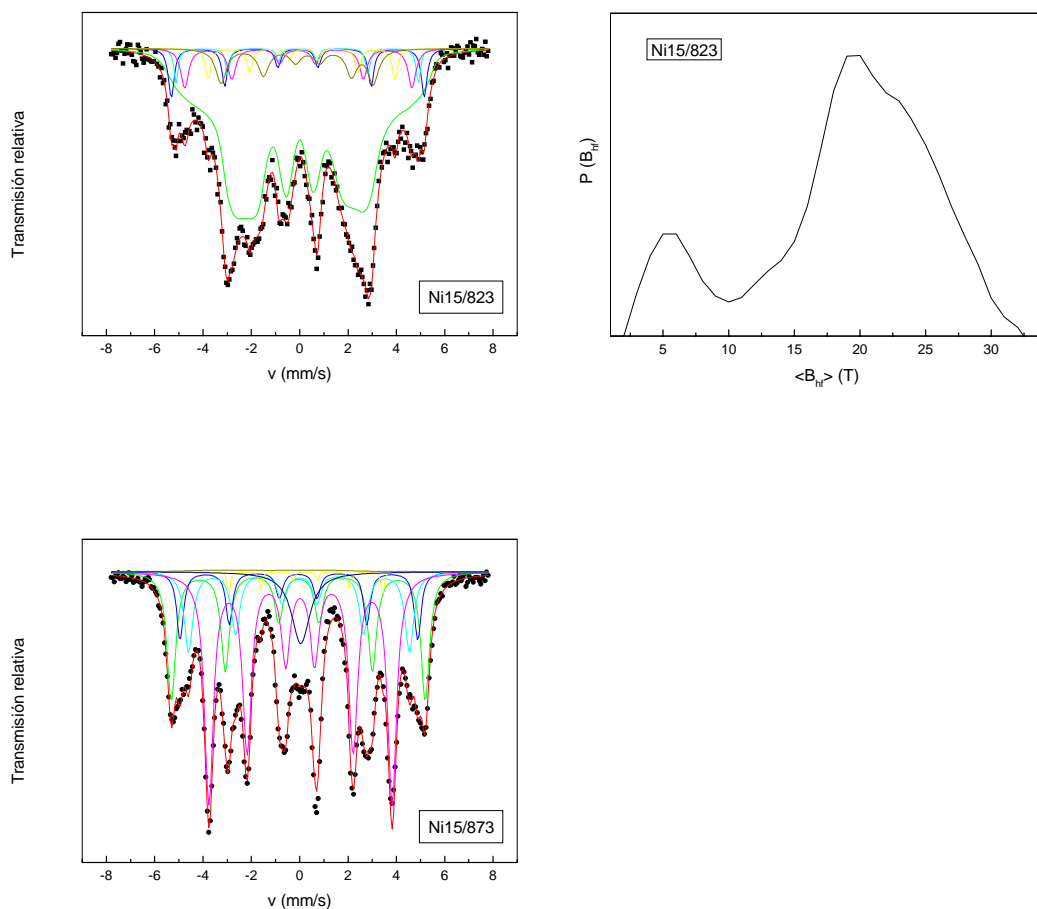


Figura 4.3.1.4. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x = 15$).

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni15/AC	20.1	0.039	3.1

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni15/673	20.4	0.033	2.9

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni15/723	-	-	-

Ni15/773	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe**
Amorfo	21.1	-	0.00	-	89.8
A4	19.6	-0.08	0.15	0.30	16.2
A5	24.4	0.01	0.09	0.29	34.0
A6	28.7	0.07	-0.08	0.32	31.1
D	30.9	-0.01	-0.04	0.22	10.0
D + A7 + A8	32.2	0.03	-0.05	0.27	8.7

Ni15/823	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe**
Amorfo	21.3	-	-0.01	-	74.1
A4	19.5	-0.03	0.11	0.53	28.8
A5	23.9	-0.09	0.12	0.28	13.3
A6	29.1	0.03	-0.07	0.39	24.0
D	31.0	-0.02	-0.09	0.21	11.8
D + A7 + A8	32.4	-0.01	-0.08	0.28	22.1

Ni15/873	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe**
A4	19.7	0.01	0.04	0.14	5.4
A5	23.5	0.02	0.02	0.45	41.4
A6	28.3	-0.02	-0.02	0.37	14.7
D	30.5	0.03	-0.05	0.33	9.6
D + A7 + A8	32.5	-0.02	-0.05	0.43	21.4
$Fe_{23}B_6$	12.9	0.02	-0.26	0.47	5.0

* I_s se da relativo al cero de velocidades del espectro del Fe metálico.

**Calculado a partir del área relativa de cada subespectro.

Tabla 4.3.1.2. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de las aleaciones tratadas a diferentes temperaturas,

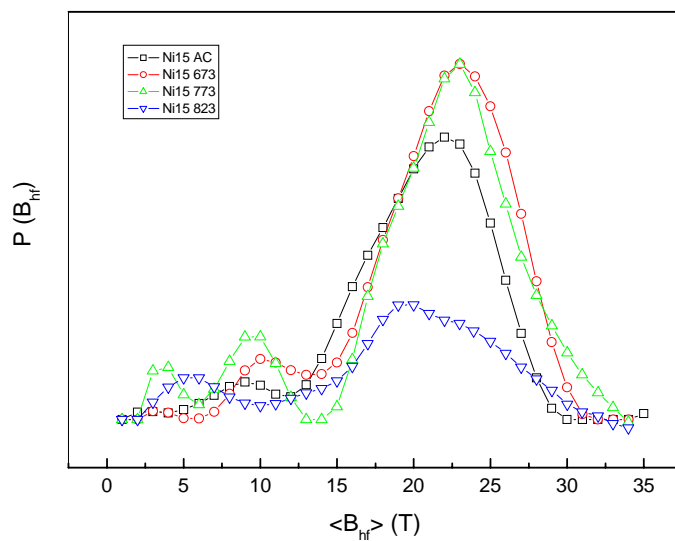


Figura 4.3.1.5. Distribuciones de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) para las muestras de composición $Ni_{15}Fe_{58.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ tratadas a diferentes temperaturas.

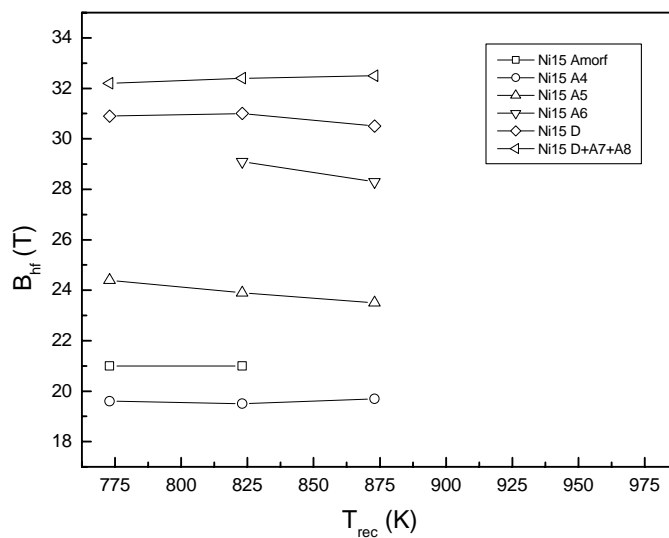


Figura 4.3.1.6. Evolución de los valores de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) de los átomos de Fe con diferentes entornos en la aleación $Ni_{15}Fe_{58.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

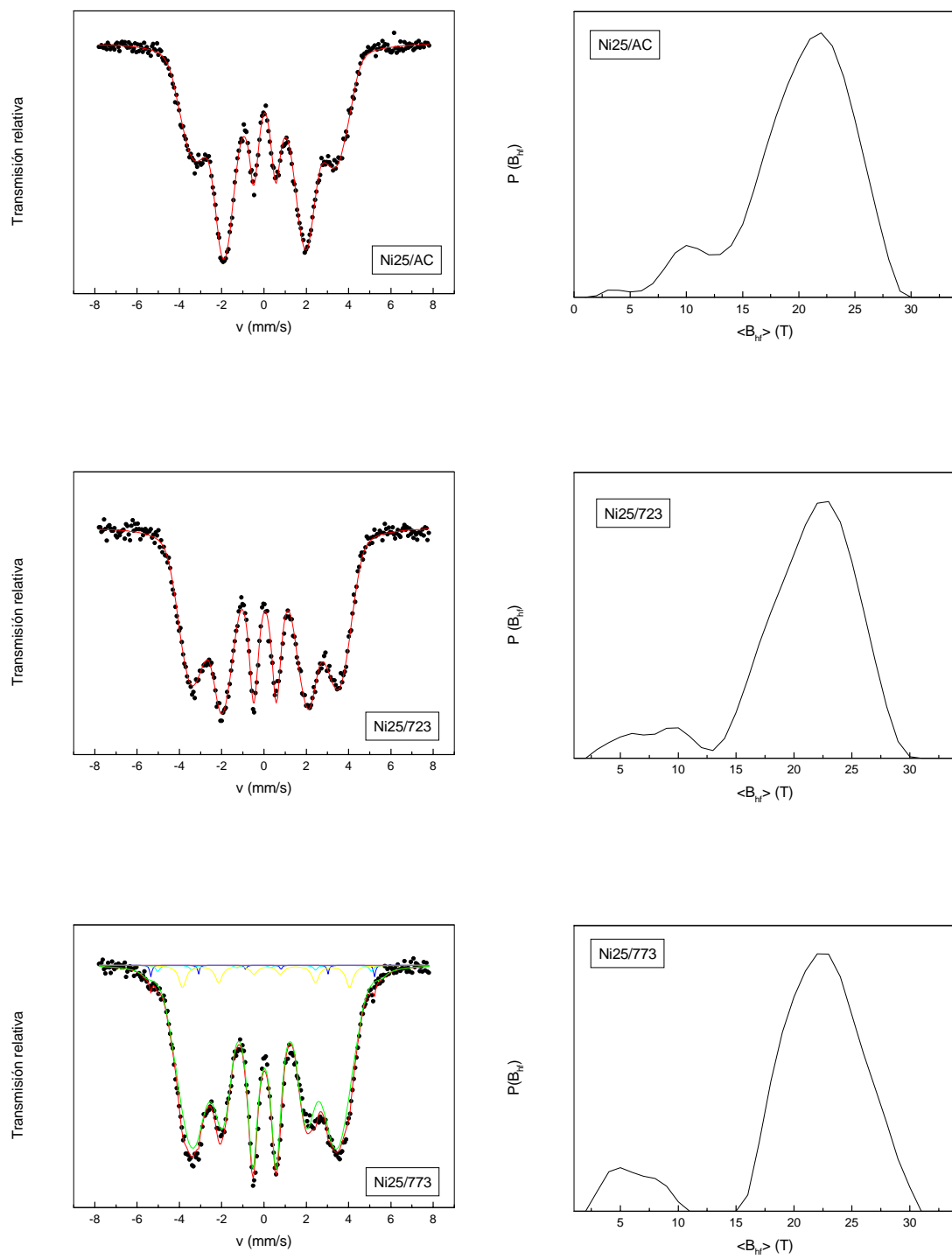


Figura 4.3.1.7. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($x = 25$).

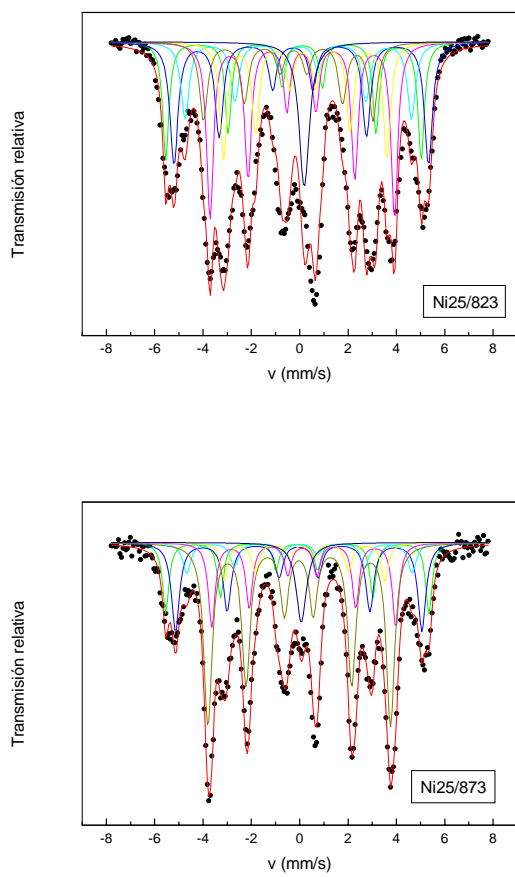


Figura 4.3.1.7. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ($x=25$).

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni25/AC	18.9	0.038	3.1

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni25/673	-	-	-

Muestra	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mm/s)	D_{23} (mm/s)
Ni25/723	19.6	0.048	2.0

Ni25/773	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
Amorfo	20.4	-	0.03	-	93.1
A4	20.0	-0.04	0.00	0.21	16.3
A5	24.3	-0.01	0.02	0.27	26.4
A6	28.7	0.04	0.02	0.79	10.5
D	31.6	0.04	-0.03	0.42	24.6
D + A7 + A8	33.8	-0.04	0.03	0.66	22.2

Ni25/823	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
A4	18.1	-0.04	-0.04	0.85	22.2
A5	23.4	0.03	0.01	0.60	34.4
A6	27.6	0.04	-0.05	0.78	22.6
D	31.7	-0.05	0.00	0.32	6.1
D + A7 + A8	33.4	-0.02	-0.01	0.52	16.8
Fe ₂₃ B ₆	12.6	0.57	0.27	0.30	5.2

Ni25/873	B_{hf} (T)	Q_S (mm/s)	I_s^* (mm/s)	LW (mm/s)	% Fe ^{**}
A4	18.3	-0.03	-0.05	0.72	22.7
A5	22.6	0.03	-0.00	0.84	27.4
A6	26.3	0.04	-0.08	0.66	18.1
D	31.2	0.01	-0.02	0.42	10.3
D + A7 + A8	33.6	-0.03	0.04	0.17	20.5
Fe ₃ B	23.2	-0.00	0.02	0.53	3.9

* I_s se da relativo al cero de velocidades del espectro del Fe metálico.

**Calculado a partir del área relativa de cada subespectro.

Tabla 4.3.1.3. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de las aleaciones tratadas a diferentes temperaturas

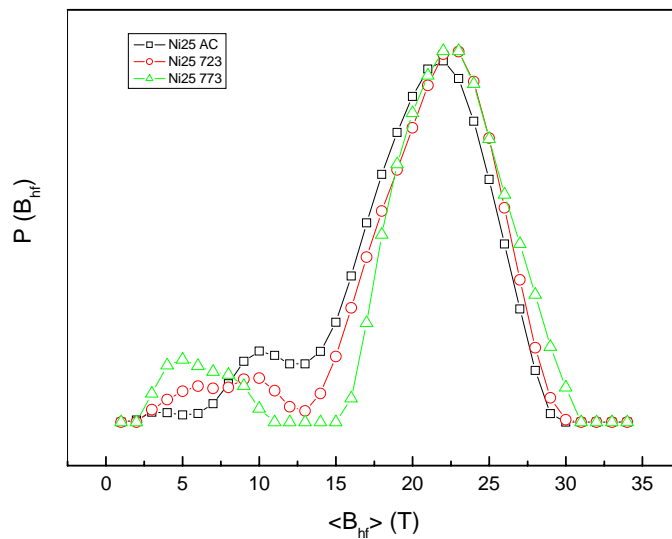


Figura 4.3.1.8. Distribuciones de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) para las muestras de composición $Ni_{25}Fe_{48.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ tratadas a diferentes temperaturas.

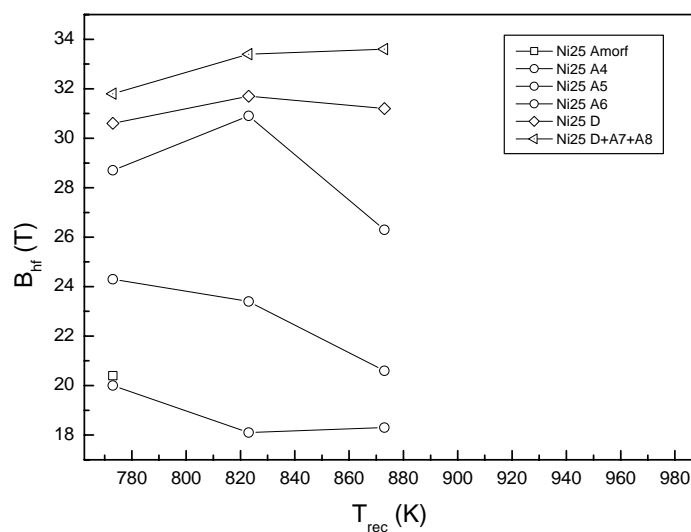


Figura 4.3.1.9. Evolución de los valores de campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) de los átomos de Fe con diferentes entornos en la aleación $Ni_{25}Fe_{48.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Observando las Tablas se comprueba que los campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) y los desplazamientos isoméricos (I_s) de cada subespectro apenas varían con la temperatura de tratamiento de las muestras “as-cast”.

En el caso de las muestras a las que se ha incorporado Ni, los valores de los parámetros hiperfinos varían con respecto a los valores de las muestra sin Ni. Según aumentamos la cantidad de átomos de Ni de las muestras, estos ocupan en parte las posiciones del Fe en la fase cristalina desordenada $(Fe,Ni)_3Si$ y permanecen en la matriz amorfa remanente. El campo magnético hiperfino de la fase amorfa remanente aumenta como consecuencia de la incorporación de átomos de Ni a la nueva estructura cristalina formada. Sin embargo, para contenidos más altos de Ni se observan cambios más evidentes, como una disminución del campo magnético hiperfino y un aumento del desplazamiento isomérico.

4.4. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente

El comportamiento magnético de las diferentes muestras fue estudiado, al igual que en el caso de las muestras “as-cast”, mediante la realización de ciclos de histéresis a temperatura ambiente en régimen cuasiestático en el dispositivo de medida descrito en el apartado 2.3.1.

Se obtuvieron los ciclos de histéresis de las cintas de 0.1 m de longitud sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas entre 673 y 973 K. Los cambios estructurales que se producen durante el proceso de cristalización de las diferentes aleaciones determinan su comportamiento magnético.

4.4.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

En las Figuras 4.4.1.1 y 4.4.1.2 se presentan los ciclos de histéresis de las muestras sin Ni y con un 25 % at. tratadas a diferentes temperaturas y sometidas a un campo magnético de 225 A/m, suficiente para poder considerar saturadas la mayoría de las muestras y determinar la imanación máxima ($\mu_0 M_s$) para ese campo magnético aplicado, y para obtener una aceptable precisión al calcular el campo coercitivo (H_c).

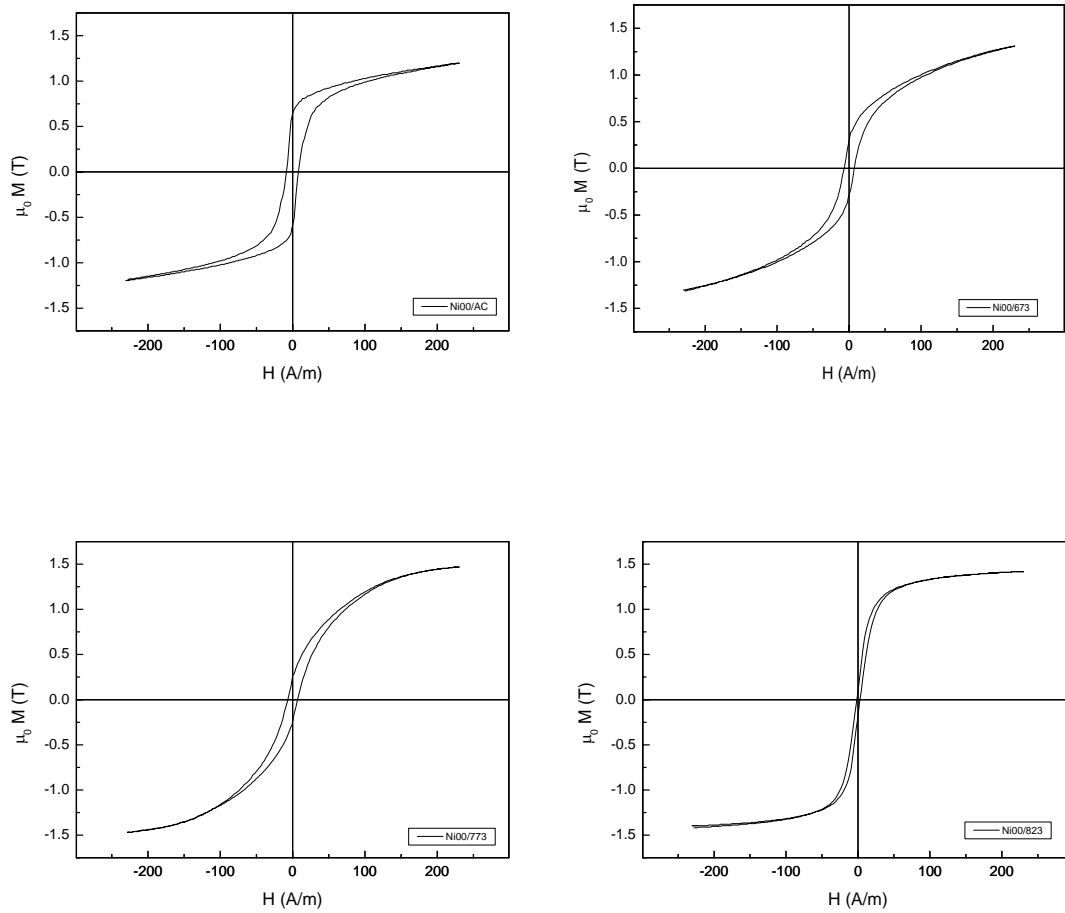


Figura 4.4.1.1. Ciclos de histéresis de muestras de composición $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Como puede observarse, en el caso de las muestras sin Ni todos los ciclos (muestra “as cast” y tratadas térmicamente a 673, 773 y 823 K) corresponden a materiales magnéticamente blandos, aunque los diferentes tratamientos térmicos hacen variar su forma, que pone de manifiesto su diferente anisotropía, como consecuencia de la diferente cantidad de material cristalizado. En el caso de los ciclos de las muestras con 25 % at. de Ni tanto “as cast” como la tratadas a 723 y 773 K corresponden a materiales magnéticamente blandos, no así el ciclo de la muestra tratada a 823 K, en el que se pone de manifiesto el endurecimiento magnético sufrido por la muestra.

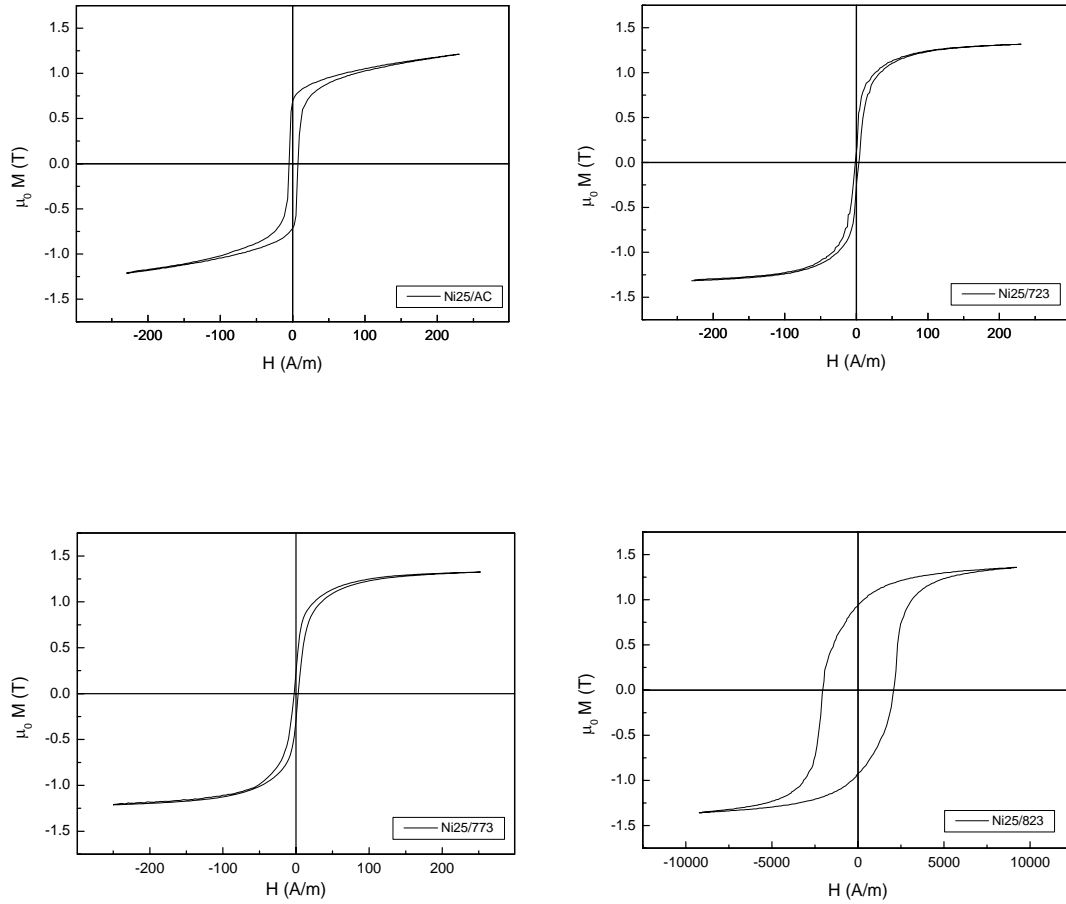


Figura 4.4.1.2. Ciclos de histéresis de muestras de composición $Ni_{25}Fe_{48.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

La evolución a temperatura ambiente de los valores del campo coercitivo (H_c) de las diferentes muestras tratadas a diferentes temperaturas se representa en la Figura 4.4.1.3. Para tratamientos por debajo de la temperatura de la primera cristalización (hasta 723 K) todas las muestras presentan comportamiento magnético blando, que se corresponde con la relajación de tensiones en la estructura amorfa.

Herzer¹⁶ propuso que el ablandamiento magnético se producía como consecuencia del efecto de promediado entre las anisotropías magnetoelásticas de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa, que poseen un tamaño de grano menor que la longitud de correlación de canje.

¹⁶ G.Herzer. Mat.Sci.Eng. **A1 33** (1991) 1.

En las muestras tratadas a 773 K se observa un aumento del campo coercitivo (H_c), consecuencia de los primeros estadios de la transición estructural hacia el estado nanocrystalino (segregación de clusters de Cu, primeros nanogranos y tensiones en el material). Para temperaturas de tratamiento por encima de 773 K se observan dos comportamientos marcadamente diferentes. La muestra sin Ni presenta un ablandamiento magnético considerable respecto de la anterior temperatura de tratamiento, mientras que el resto de las muestras endurecen magnéticamente. A su vez, dentro de este endurecimiento se observan dos comportamientos.

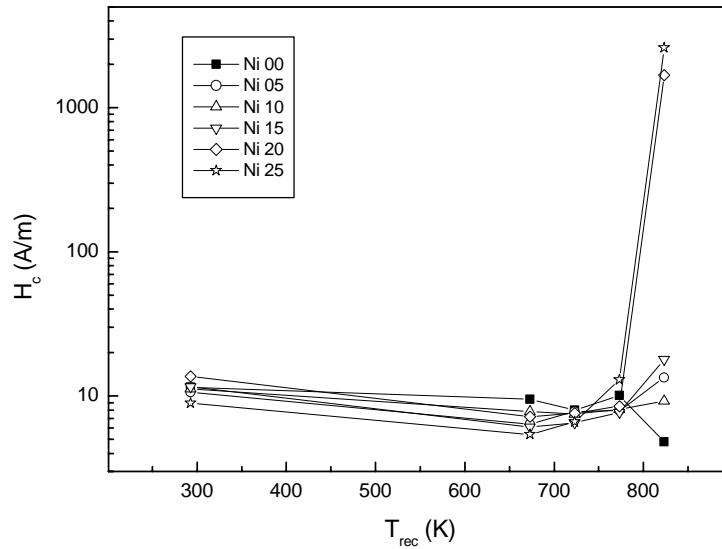


Figura 4.4.1.3. Evolución del campo coercitivo (H_c) a temperatura ambiente con la temperatura de recocido para muestras de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

Las muestras con hasta un 15 % atómico de Ni presentan, para temperaturas de tratamiento de 823 K, valores del campo coercitivo no superiores a 20 A/m, mientras que para esa misma temperatura de tratamiento las muestras con 20 y 25 % de átomos de Ni presentan un incremento de su campo coercitivo (H_c) en dos órdenes de magnitud.

El aumento del valor del campo coercitivo (H_c) de las muestras se explica considerando que el crecimiento de los granos cristalinos a tamaños superiores a la longitud de canje hace que se produzca un gran aumento de la anisotropía efectiva, debido al enganche de las paredes magnéticas en las fronteras de grano. Además, según se refleja en los difractogramas de rayos X, a temperaturas de tratamiento térmico superiores a 823 K, se produce la precipitación tanto de la fase $Fe_3NiSi_{1.5}$ responsable, como ya se había comentado anteriormente, del aumento de la anisotropía de las muestras, como de las ricas en B.

La Figura 4.4.1.4 presenta la evolución con la cantidad de Ni de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas de los valores del campo coercitivo (H_c) medido a temperatura ambiente.

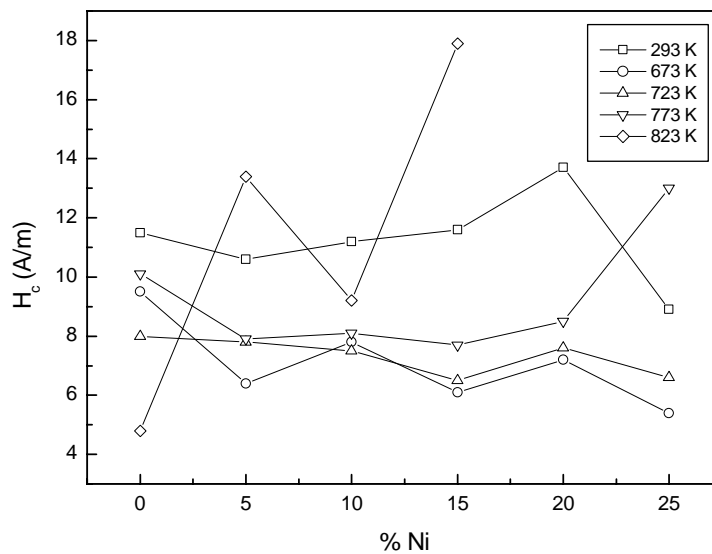


Figura 4.4.1.4. Evolución del campo coercitivo (H_c) a temperatura ambiente con el % de Ni para muestras de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ tratadas a diferentes temperaturas

En la Tabla 4.4.1.1 se presentan los valores de campo coercitivo con la temperatura de recocido para las diferentes muestras.

	AC	673 K	723 K	773 K	823 K
Ni00	11.5	9.5	8.0	10.1	4.8
Ni05	10.6	6.4	7.8	7.9	13.4
Ni10	11.2	7.8	7.5	8.1	9.2
Ni15	11.6	6.1	6.5	7.7	17.9
Ni20	13.7	7.2	7.6	8.5	1680
Ni25	8.9	5.4	6.6	13.0	2607

Tabla 4.4.1.1. Valores (en A/m) del campo coercitivo (H_c) a temperatura ambiente para las diferentes muestras y temperaturas de recocido.

4.5. Constante de magnetostricción a temperatura ambiente

La constante de magnetostricción a saturación (λ_s) de cintas de 0.1 m de longitud sometidas a diferentes tratamientos térmicos entre 673 y 973 K fue obtenida por el método de medida de la rotación de la imanación a bajo ángulo (SAMR) en el dispositivo descrito en el apartado 2.3.4

4.5.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

La evolución a temperatura ambiente de los valores de la constante de magnetostricción a saturación (λ_s) de las diferentes muestras con la temperatura de tratamiento térmico se representa en la Figura 4.5.1.1. En ella se observa un ligero incremento de dichos valores después de someter a las muestras a temperaturas que lleven a la relajación de las tensiones del amorfo, seguido de un significativo descenso de los valores después de recocer las muestras a 773 y 823 K. El valor negativo de la constante de magnetostricción (λ_s) en el caso de la muestra con 15 % at. de Ni tratada térmicamente a 823 K es debido al balance entre las contribuciones de las diferentes fases presentes.

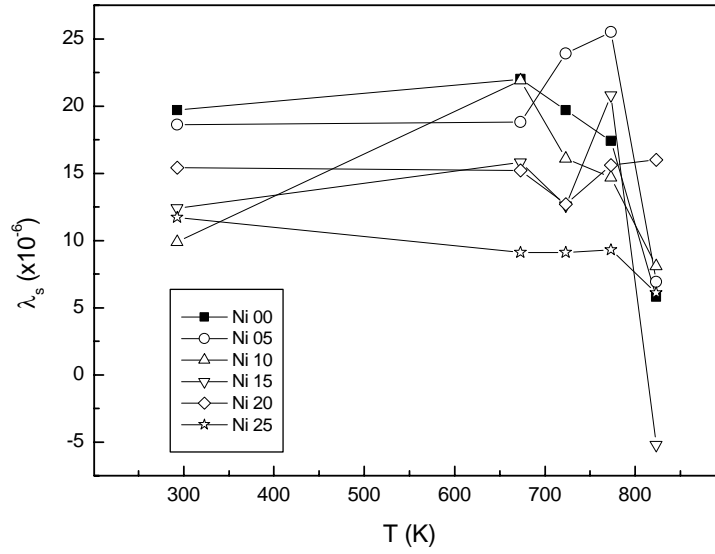


Figura 4.5.1.1. Evolución de la constante de magnetostricción a saturación (λ_s) con la temperatura de tratamiento en muestras de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ medida a temperatura ambiente.

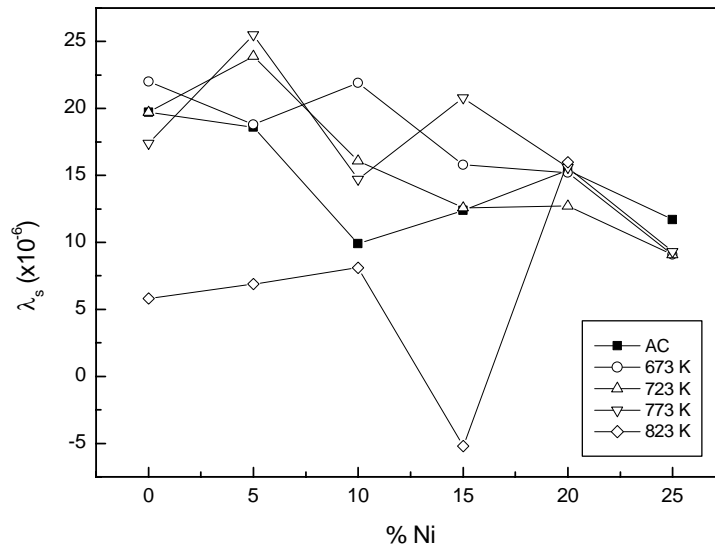


Figura 4.5.1.2. Evolución de la constante de magnetostricción a saturación (λ_s) con el contenido en Ni en las muestras $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ medida a temperatura ambiente

Como se observa en la Figura 4.5.1.2. en la que se representa la evolución de la constante de magnetostricción a saturación (λ_s) para cada una de las temperaturas de

recocido, en todos los casos, excepto a 823 K se produce una ligera disminución de los valores según aumenta el contenido en Ni de las muestras. Este comportamiento se justifica teniendo en cuenta que, como ya apuntaban los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer, para una misma temperatura de recocido la cantidad de fase cristalizada aumenta según aumenta la cantidad de Ni y por tanto el peso de la contribución negativa también aumenta.

En la Tabla 4.5.1.1 se presentan los valores de la constante de magnetostricción a saturación con la temperatura de recocido para las diferentes muestras.

	AC	673 K	723 K	773 K	823 K
Ni00	19.7	22.0	19.7	17.4	5.8
Ni05	18.6	18.8	23.9	25.5	6.9
Ni10	9.9	21.9	16.1	14.7	8.1
Ni15	12.4	15.8	12.6	20.8	-5.2
Ni20	15.4	15.2	12.7	15.6	16.0
Ni25	11.7	9.1	9.1	9.3	6.1

Tabla 4.5.1.1. Valores de la constante de magnetostricción a saturación ($\lambda_s \times 10^{-6}$) para las diferentes muestras y temperaturas de recocido medida a temperatura ambiente.

4.6. Imanación a alta temperatura

Estas medidas han sido realizadas por el Dr. S. Roth en el IFW de Dresden (Alemania) en una balanza magnética como la que se describe en el apartado 2.3.3.

Los experimentos se llevaron a cabo entre 300 y 973 K con un campo magnético aplicado de 6 kA/m y un ritmo tanto de calentamiento como de enfriamiento de 10 grados por minuto. Todas las muestras permanecieron durante 2 minutos a 973 K antes de comenzar el proceso de enfriamiento.

4.6.1. Aleaciones de composición $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$

En las Figuras 4.6.1.1, 4.6.1.3 y 4.6.1.5 se presentan las curvas de imanación frente a temperatura ($M(T)$) para muestras con diferentes porcentajes de Ni (0, 10 y 25 %) tratadas a diferentes temperaturas.

Como puede observarse en la Figura 4.6.1.1 correspondiente a las muestras sin Ni, la disminución de la imanación con el aumento de temperatura en la muestra “as-cast” viene motivada por la transición ferro-paramagnética que se produce, como se puede comprobar en la Figura 4.6.1.2 donde se presenta la evolución térmica de la derivada de la imanación con respecto a la temperatura, a 600 K y que se corresponde con la T_c de la fase amorfa.

Según aumentamos la temperatura, observamos un aumento de la imanación motivado por la aparición de cristales ferromagnéticos de Fe_3Si y por tanto una modificación de la composición de la matriz amorfa. Este ligero aumento de la imanación desaparece al seguir aumentando la temperatura, pues a 880 K se produce la transición ferro-paramagnética de los cristales de Fe_3Si . La T_c de la fase cristalina de Fe_3Si es menor que la del Fe bcc (1043 K) y varía con el porcentaje de Si en dicha fase.

Al enfriar la muestra la imanación aumenta, recuperando prácticamente su valor inicial, pero de forma irreversible, pues hay que tener en cuenta que se ha producido una cristalización parcial de la misma.

La muestra tratada térmicamente a 823 K presenta un comportamiento similar al descrito para la muestra “as-cast”, pero en este caso la fracción de muestra amorfa remanente es muy pequeña (con una distribución de temperaturas de Curie centrada en 550 K y motivada por la inhomogeneidad composicional de la misma). La transición ferro-paramagnética de los cristales de Fe_3Si sucede en este caso a 870 K. Al disminuir la temperatura la imanación se comporta de forma reversible, teniendo en cuenta la modificación que se produce al haber alcanzado la muestra una temperatura mayor y haberse modificado la fracción cristalizada.

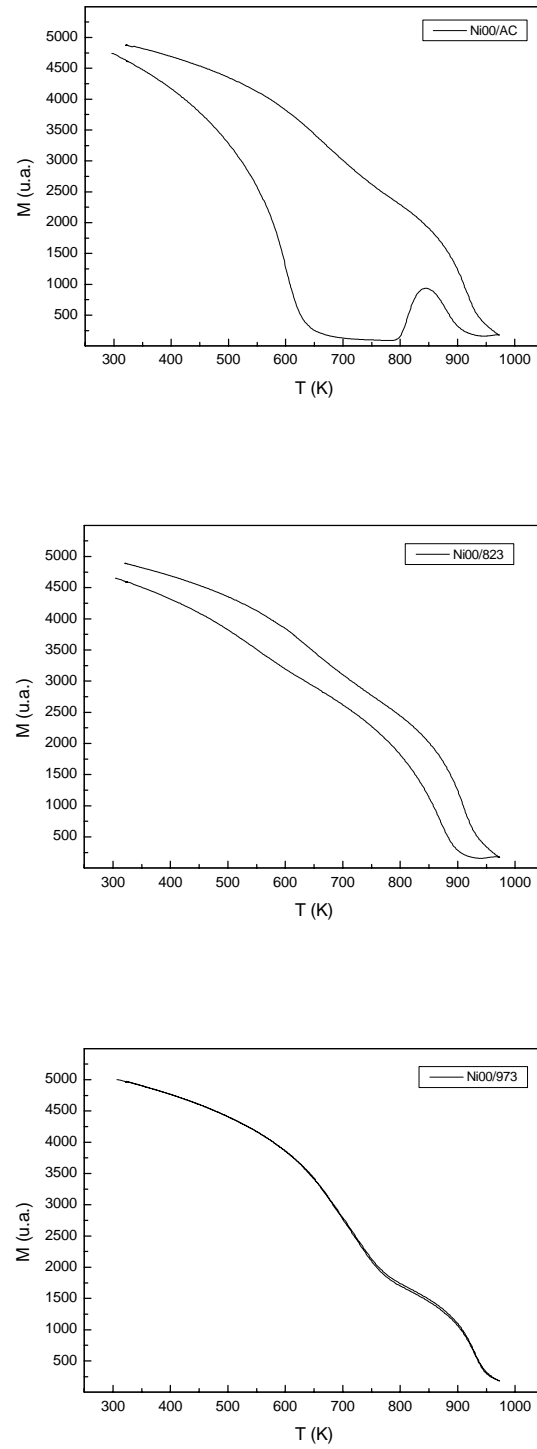


Figura 4.6.1.1. Evolución de la imanación con la temperatura ($M(T)$) de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 0$, tratadas a diferentes temperaturas.

La evolución de los valores de la imanación de la muestra tratada a 973 K es completamente reversible, pues como la temperatura de tratamiento térmico coincide con la temperatura máxima alcanzada durante el experimento no se produce ninguna modificación estructural en la misma que haga variar su comportamiento magnético.

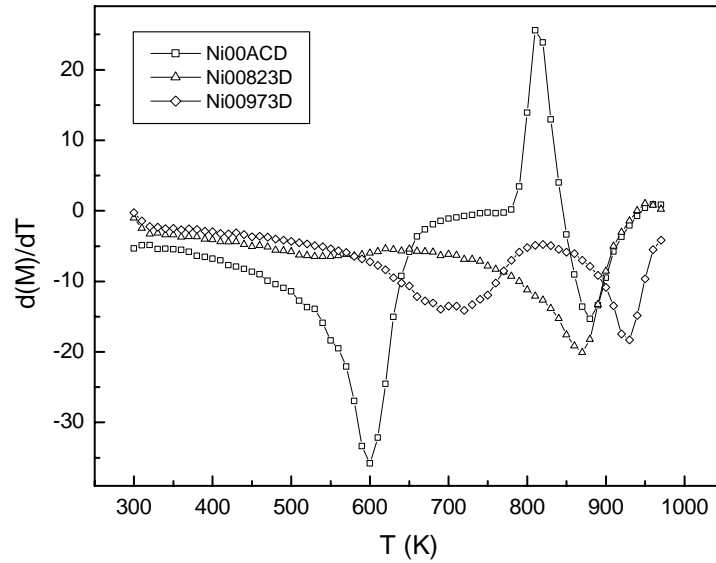


Figura 4.6.1.2. Evolución de la derivada de la imanación con la temperatura $d(M(T))/dT$ de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x=0$, tratadas a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.6.1.3 correspondiente a las muestras con 10 % at. de Ni, el comportamiento de la muestra “as-cast” es muy similar al de la muestra “as-cast” sin Ni, salvo a partir de 900 K, donde se aprecia otro ligero aumento de la imanación, motivado en este caso por la aparición de cristales de $(Fe,Ni)_3Si$. En la muestra tratada térmicamente a 773 K se observa un comportamiento prácticamente idéntico al de la muestra “as-cast”, excepto en el desplazamiento hacia mayores valores de la temperatura de Curie (Figura 4.6.1.4.) como consecuencia de la aparición de cierta cantidad de fase $(Fe,Ni)_3Si$ cristalizada.

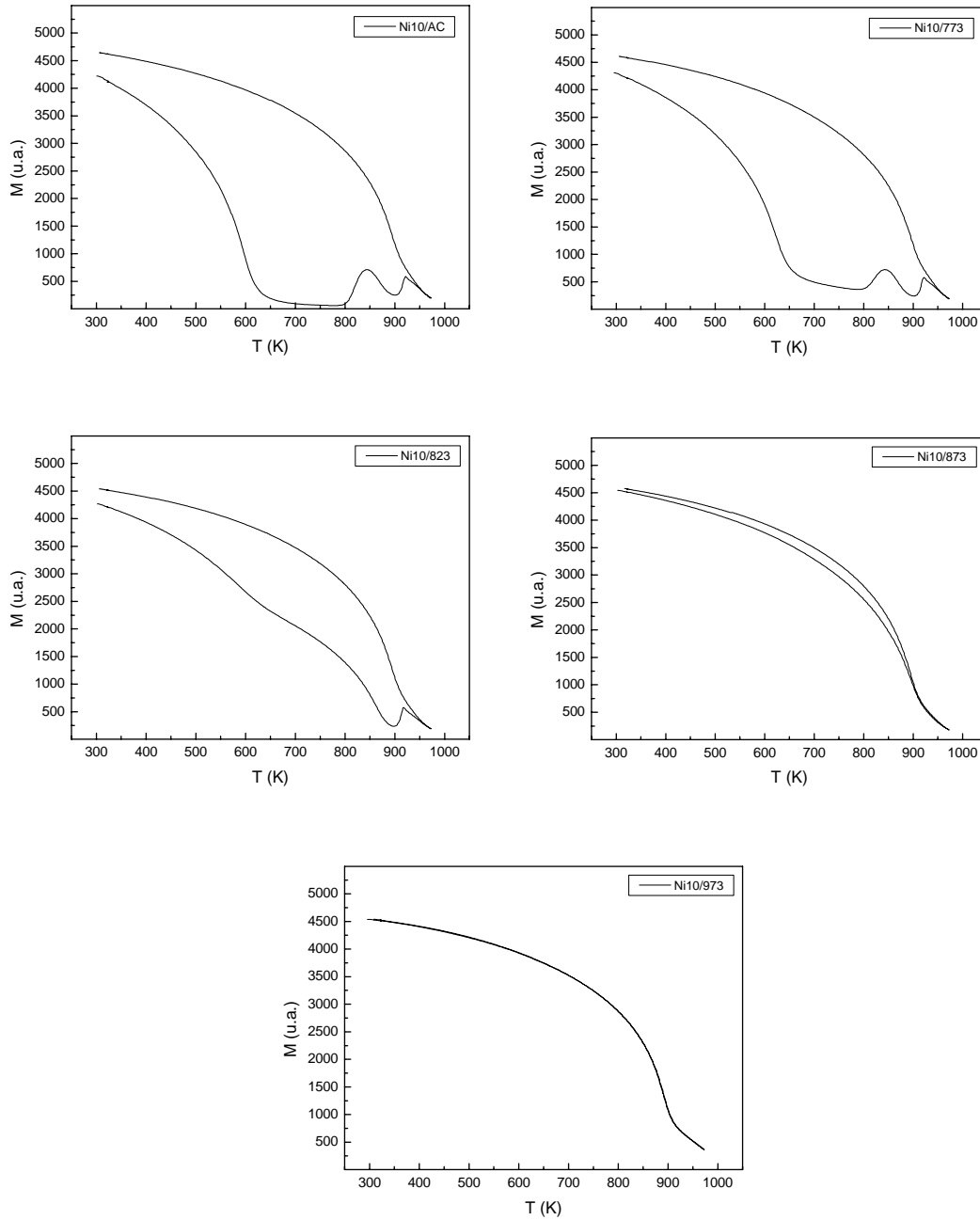


Figura 4.6.1.3. Evolución de la imanación con la temperatura ($M(T)$) de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 10$, tratadas a diferentes temperaturas.

Para las muestras tratadas térmicamente a 823, 873 y 973 K la evolución de la imanación con la temperatura presenta un comportamiento similar al de la muestra sin Ni, modificándose en función del tratamiento térmico y por lo tanto de la cantidad de fase cristalizada.

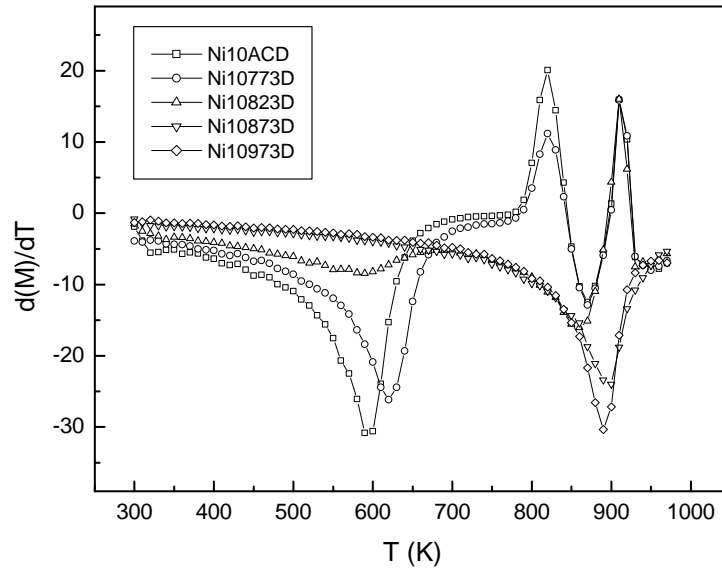


Figura 4.6.1.4. Evolución de la derivada de la imanación con la temperatura $d(M(T))/dT$ de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 10$, tratadas a diferentes temperaturas.

Por último, en la Figura 4.6.1.5 correspondiente a las muestras con 25 % at. de Ni, el comportamiento de la muestra “as-cast” es también muy similar al de las muestras “as-cast” sin Ni y con un 10 % at. de Ni, salvo a partir de 850 K, donde se aprecia en este caso un mayor aumento de la imanación, motivado por la mayor formación de cristales de $(Fe,Ni)_3Si$. En la muestra tratada térmicamente a 773 K durante 1 hora se observa un comportamiento muy similar al de la muestra “as-cast”, excepto en el desplazamiento hacia mayores valores de la temperatura de Curie (Figura 4.6.1.6.) como consecuencia de la presencia de cierta cantidad de fase $(Fe,Ni)_3Si$ cristalizada antes de realizar la medida.

Para el resto de las muestras la evolución de la imanación con la temperatura presenta un comportamiento similar, modificándose en función del tratamiento térmico y por lo tanto de la cantidad de fase cristalizada antes de realizar dicho tratamiento.

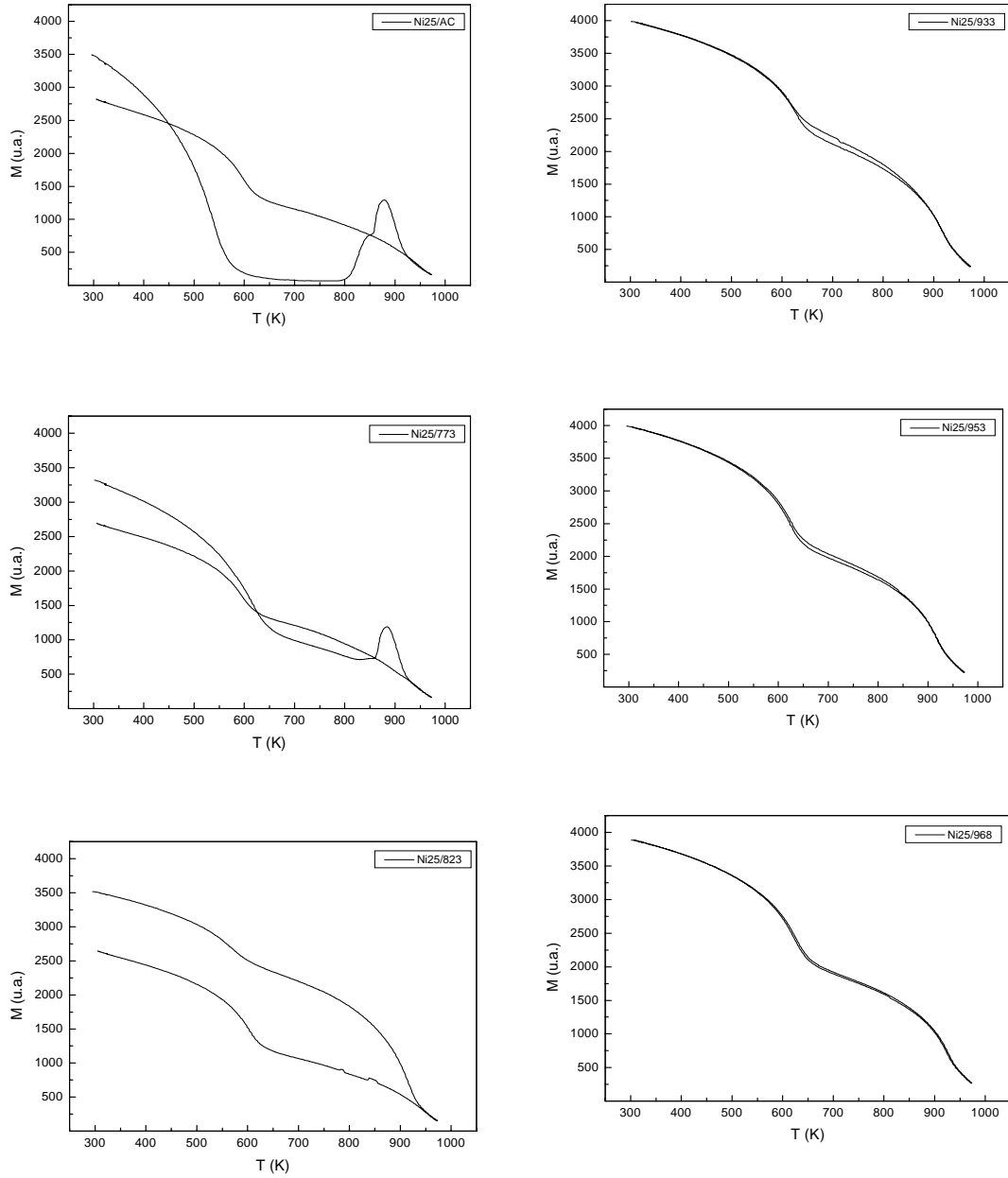


Figura 4.6.1.5. Evolución de la imanación con la temperatura ($M(T)$) de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 25$, tratadas a diferentes temperaturas.

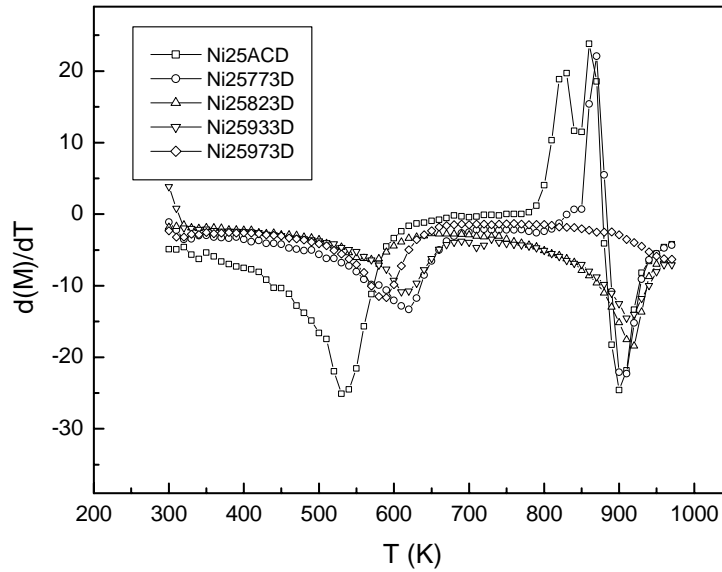


Figura 4.6.1.5. Evolución de la derivada de la imanación con la temperatura $d(M(T))/dT$ de las muestras de $Ni_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 25$, tratadas a diferentes temperaturas.

4.7. Conclusiones

En este apartado se resumen y relacionan los resultados obtenidos en los trabajos realizados para poder establecer las conclusiones más relevantes, que se presentarán en el capítulo 6 de esta memoria.

Mediante la realización de los difractogramas de rayos X de las aleaciones tratadas térmicamente a diferentes temperaturas se ha estudiado la evolución de las distintas fases. En los difractogramas correspondientes a las muestras tratadas a 673 y 723 K no se aprecia pico cristalino alguno, evidenciando que estas mantienen su estructura amorfa inicial. Para el resto de las temperaturas de tratamiento, 773, 823, 873 y 973 K los difractogramas muestran la formación y evolución de distintas fases cristalinas, inicialmente la fase cúbica centrada en las caras Fe_3Si (en el caso de la aleación sin Ni) o la fase cúbica centrada en el interior desordenada $(Fe,Ni)_3Si$, y

posteriormente, según aumentamos la temperatura de tratamiento la aparición de fases cristalinas ricas en B y la fase de estructura tetragonal $Fe_3NiSi_{1.5}$.

El ajuste y análisis de los espectros Mössbauer evidencian que en las muestras con Ni los parámetros hiperfinos se modifican mínimamente con respecto a los valores de la muestra sin Ni, para la que el ajuste se realiza partiendo de los espectros característicos de la fase Fe_3Si . Según aumenta la cantidad de átomos de Ni de las muestras, estos ocupan en parte las posiciones del Fe en la fase cristalina desordenada $(Fe,Ni)_3Si$ de estructura cúbica centrada en el interior y están también presentes en la matriz amorfa remanente. El campo magnético hiperfino de la fase amorfa remanente aumenta desde 20.1 T para la muestra Ni15/AC hasta 21.3 T para la muestra Ni15/823 como consecuencia de la incorporación de átomos de Ni a la nueva estructura cristalina formada.

La representación de los ciclos de histéresis para las diferentes temperaturas de tratamiento pone de manifiesto la evolución estructural de las aleaciones. Para temperaturas de tratamiento de hasta 773 K todas las muestras presentan un comportamiento magnético blando (valores del campo coercitivo de alrededor de 10 A/m) motivado por la estructura amorfa de las mismas. Es para temperaturas de tratamiento a partir de 823 K cuando se produce, para muestras con hasta un 15 % at. de Ni, un ligero endurecimiento magnético (17.9 A/m en la muestra Ni15/823), y un considerable endurecimiento, de hasta dos órdenes de magnitud (1680 A/m para la muestra Ni20/823 y 2607 A/m para la muestra Ni25/823).

En el caso de la constante de magnetostricción (λ_s) se observa, en todos los casos, un ligero incremento de los valores después de someter a las muestras a temperaturas que lleven a la relajación de las tensiones del amorfo, seguido de un significativo descenso de estos valores después de recocer las muestras a 773 y 823 K (hasta 6.1×10^{-6} para la muestra Ni25/823 y -5.2×10^{-6} para la muestra Ni15/823). El valor negativo de la constante de magnetostricción (λ_s) en el caso de la muestra con 15 % at. de Ni tratada térmicamente a 823 K es debido al balance entre las contribuciones de las diferentes fases presentes.

Las medidas de imanación con la temperatura presentan, en el caso de la muestra sin Ni, el comportamiento usual de una aleación ferromagnética en la que aparecen dos fases, una amorfa, con temperatura de Curie alrededor de los 600 K, y otra cristalina Fe_3Si con temperatura de Curie alrededor de 880 K.

En las muestras con hasta un 15 % at. de Ni, el comportamiento de la muestra “as-cast” es muy similar al de la muestra “as-cast” sin Ni, salvo a partir de 900 K, donde se aprecia otro ligero aumento de la imanación, motivado en este caso por la aparición de cristales de $(Fe,Ni)_3Si$. En la muestra tratada térmicamente a 773 K se observa un comportamiento prácticamente idéntico al de la muestra “as-cast”, excepto en el desplazamiento hacia mayores valores de la temperatura de Curie como consecuencia de la aparición de cierta cantidad de fase $(Fe,Ni)_3Si$ cristalizada.

Para las muestras con hasta un 15 % at. de Ni tratadas térmicamente a 823, 873 y 973 K la evolución de la imanación con la temperatura presenta un comportamiento similar al de la muestra sin Ni, modificándose en función del tratamiento térmico y por lo tanto de la cantidad de fase cristalizada.

Por último las muestras con 20 y 25 % at. de Ni presentan un comportamiento muy similar al del resto de las muestras “as-cast”, salvo a partir de 850 K, donde se aprecia en este caso un mayor aumento de la imanación, motivado por la mayor formación de cristales de $(Fe,Ni)_3Si$.

Para el resto de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas la evolución de la imanación con la temperatura presenta un comportamiento similar, modificándose en función del tratamiento térmico y por lo tanto de la cantidad de fase cristalizada antes de realizar dicho tratamiento.

5. Estudio de la influencia de la incorporación de Cr en la resistencia a la corrosión y en las propiedades magnéticas de aleaciones FeSiBNbCu

Como se expuso en la Introducción de esta memoria, los materiales magnéticos blandos amorfos y nanocristalinos ricos en Fe^{1,2}, con bajo campo coercitivo, alta imanación de saturación y alta permeabilidad, están siendo cada vez más utilizados como núcleos de transformadores y generadores, como transductores de torsión y deformación y como sensores de tensión y campo magnético, en aplicaciones tecnológicas³. Estos materiales han sido objeto de interés de muchos autores en las últimas décadas y diferentes elementos químicos se han utilizado para intentar mejorar tanto sus propiedades magnéticas como su estructura⁴.

Respecto de las propiedades magnéticas, la incorporación de Cr disminuye el momento magnético medio por átomo y el campo hiperfino medio⁵. Así mismo, hace disminuir la T_c de la aleación amorfa⁶ y su magnetostricción⁷.

En este capítulo se estudia la influencia que la incorporación de Cr (0, 2, 4, 6 % at.) tiene en la resistencia a la corrosión y en las propiedades magnéticas (imanación máxima para un campo aplicado (M_s) y campo coercitivo (H_c)) de la aleación de composición nominal $Cr_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ cuando el material opera en atmósferas industriales y marinas simuladas. La simulación de la atmósfera industrial se ha realizado mediante la inmersión de las muestras en una solución acuosa 0.1 M de Na_2SO_4 a temperatura ambiente y la atmósfera marina ha sido simulada mediante la

¹ Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K.. J. Appl. Phys. **64**-10 (1988) 6044.

² Herzer, G.. I.E.E.E. Trans. Magn. **25**-5 (1989) 3327.

³ Hernando, A., Vázquez, M.. "Rapidly Solified Alloys". Cap-17. Ed. H.L.Liebermann (1993).

⁴ J.Horvat, E.Babic, K.Zadro, S.K.Ghatak, A.Mitra. J.M.M.M. **110** (1992) 215.

⁵ S.Prasad, V.Srinivas, S.N.Shringi, A.K.Nigam, G.Chandra, R.Krishnan. J.M.M.M. **92** (1990) 92.

⁶ S.U. Jen, C.J.Weng. Phys. Stat. Sol. (A). **106** (1988) 99.

⁷ H.Chiriac, G.Pop, T.Ovari, F.Barariu, M.Neagu, M.Vázquez, A.Zoukov. IEEE Trans.Mag. **33** (1997) 3346.

inmersión de las muestras en una solución acuosa con 1000 ppm de Cl^- , también a temperatura ambiente. El estudio se ha completado evaluando la resistencia a la corrosión de las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente durante 1 hora a 813 y 973 K utilizando técnicas electroquímicas y gravimétricas, y la influencia que el grado de degradación de las aleaciones tiene en las propiedades magnéticas cuando son expuestas a dichos medios agresivos.

Respecto de la resistencia a la corrosión, la presencia de Cr en las aleaciones amorfas compuestas por 70-80 % de metales de transición, Fe, Co y/o Ni, y 20-30 % de metaloides, B, Si, C y/o P, mejora su resistencia en los medios convencionales donde se utilizan estos materiales^{8,9}. Gran número de estudios se han llevado a cabo con el objetivo de profundizar en el conocimiento tanto de las propiedades magnéticas como de resistencia a la corrosión de las aleaciones amorfas¹⁰. Sin embargo, pocos son los estudios realizados hasta la fecha que evalúen los efectos en sus propiedades magnéticas de la degradación del material expuesto a determinados medios agresivos.

Cuando estos materiales operan en medios industriales y marinos húmedos agresivos puede aparecer una capa húmeda sobre la superficie del material. La aparición de esta capa está propiciada por fenómenos de condensación capilar, por adsorción química o, cuando el material se sitúa en contacto con atmósferas con humedad relativa baja (60-70 %), el mecanismo de ataque es electroquímico y los productos de corrosión previsible son hidróxidos o hidróxidos básicos. Si el material se encuentra en atmósferas poco húmedas (<50 %), o cuando opera en servicio a temperaturas superiores a los 373 K, el mecanismo de corrosión transcurre a través de una reacción química directa entre el material y un gas agresivo, que puede ser el O_2 o bien el SO_2 en atmósferas con un alto nivel de contaminación. En estas condiciones los productos de corrosión pueden ser óxidos, sulfuros o mezcla de ambos. La presencia de productos sólidos oxidados sobre la superficie del material puede introducir tensiones en la intercara en la que tiene lugar la reacción heterogénea sólido-líquido o sólido-gas. Estas tensiones aumentan la anisotropía magnetoelástica del material, lo que conlleva la modificación de sus propiedades magnéticas.

⁸ V.Y. Vasifev, V.Y. Bayanidn, M.V. Gerasimov, S.V. Muchnik, M.A. Shulgin, *Prot. Met.* 1990 **26** (1990) 194.

⁹ S. Distefano, R. Ramesham, D. J. Fitzgeralds, *Journals of Materials Research* **6** (1991) 1477.

¹⁰ Y. Zuo, R.M. Latanision. *Corr. Sci.* **34** (1993) 1697.

Resulta, por tanto, de gran interés tecnológico el estudio del comportamiento a la corrosión de estos materiales en medios y condiciones en los que es previsible su empleo, pues esto permitirá hacer estimaciones sobre su vida útil en servicio y sobre el grado de modificación de sus propiedades magnéticas^{11,12,13}.

5.1. Obtención de las aleaciones en forma de cinta

Los materiales estudiados fueron fabricados en forma de cinta de milímetros de anchura y decenas de micra de espesor en el equipo de enfriamiento ultrarrápido del Instituto de Magnetismo Aplicado descrito en el apartado 2.1.1.2 de esta memoria.

Partiendo de los elementos necesarios, en las proporciones adecuadas, se fundieron en el horno de arco del Instituto de Magnetismo Aplicado pastillas de composición nominal $Cr_xFe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ con $x = 0, 2, 4$ ó 6 . Los parámetros más representativos de fabricación de dichas aleaciones se presentan en la Tabla 3.1.

	Cr
Peso de la pastilla (gr)	2.0
Ø orificio del crisol (mm)	0.50
Distancia orificio crisol-rueda (mm)	0.50
Velocidad lineal superficie rueda (m/s)	28
Presión en la cámara (mbar)	1000
Sobrepresión de eyección de Ar (mbar)	1500
Temperatura de eyección de la aleación (K)	~ 1450
Anchura media de las cintas (mm)	1.0
Espesor medio de las cintas (μm)	30

Tabla 3.1. Parámetros de fabricación de las diferentes aleaciones.

¹¹ A.Pardo, E.Otero, M.C.Merino, M.D.López, M.Vázquez, P.Agudo. Corrosion Science **43** (2001) 689.

¹² A.Pardo, E.Otero, M.C.Merino, M.D.López, M.Vázquez, P.Agudo. J.of NonCryst.Sol. **278** (2001) 421.

¹³ A.Pardo, E.Otero, M.C.Merino, M.D.López, M.Vázquez, P.Agudo. Corrosion Science **44** (2002) 1193.

5.2. Difracción de rayos X. Tratamientos térmicos

Las cintas obtenidas, como se comprobó mediante el equipo de difracción de rayos X del Instituto de Magnetismo Aplicado, descrito es el apartado 2.1.3, presentaban estructura amorfa.

También se analizaron las cintas mediante difracción de rayos X después de someterlas durante 1 hora a tratamientos térmicos a 813 K (muestras parcialmente cristalizadas) y 973 K (muestras completamente cristalizadas).

5.3. Ensayos de resistencia a la corrosión

5.3.1. Ensayos electroquímicos

5.3.1.1. Ensayos de polarización

Mediante la realización de los ensayos de polarización anódica descritos en el apartado 2.4.1 se determinó la capacidad de pasivación de los materiales estudiados, y mediante la realización de los ensayos de polarización cíclica, descritos en el mismo apartado, la posible existencia de corrosión localizada.

Las Figuras 5.3.1.1.1 a, b, c y d, presentan las curvas de polarización anódica correspondientes a las muestras sin Cr y con 6 % at. de Cr, en los tres estados estudiados y en los dos medios agresivos. Como se puede observar, en la disolución 0.1 M de Na_2SO_4 , de las curvas correspondientes a las muestras sin Cr, Figura 5.3.1.1.1.a, la que presenta mayor tendencia a la pasivación es la tratada térmicamente a 813 K, puesto que está desplazada hacia menores densidades de corriente y potenciales de corrosión más nobles. Sin embargo, en la disolución con 1000 ppm de Cl^- , Figura 5.3.1.1.1.c, las muestras presentan un comportamiento similar en los tres casos. El aumento de Cr desplaza las curvas de polarización anódica hacia valores de densidad de corriente menor, favoreciendo una tendencia a la pasivación. En todos los casos las muestras tratadas a 813 K son las que presenta el mejor comportamiento frente a la corrosión.

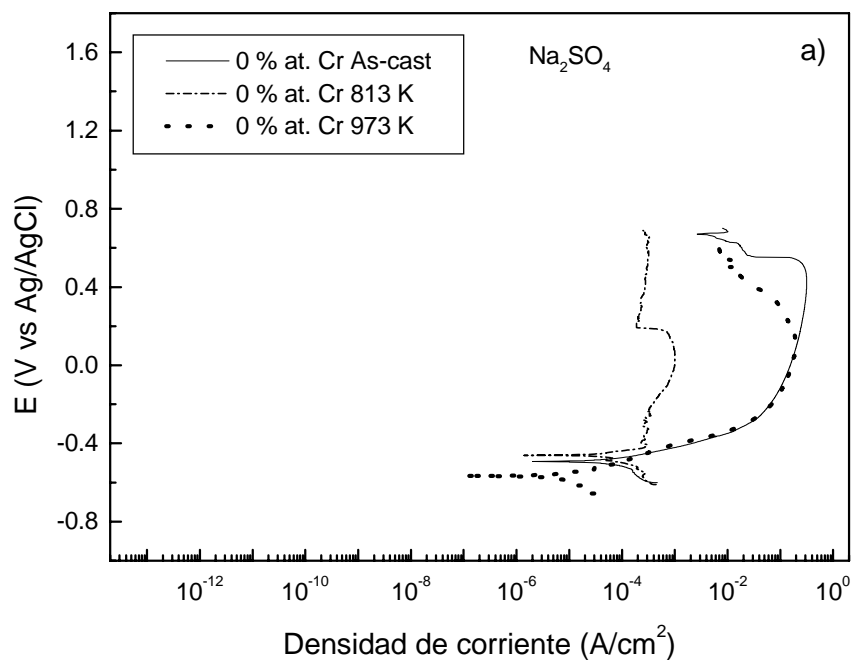


Figura 5.3.1.1. a. Curvas de polarización anódica de muestras sin Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial

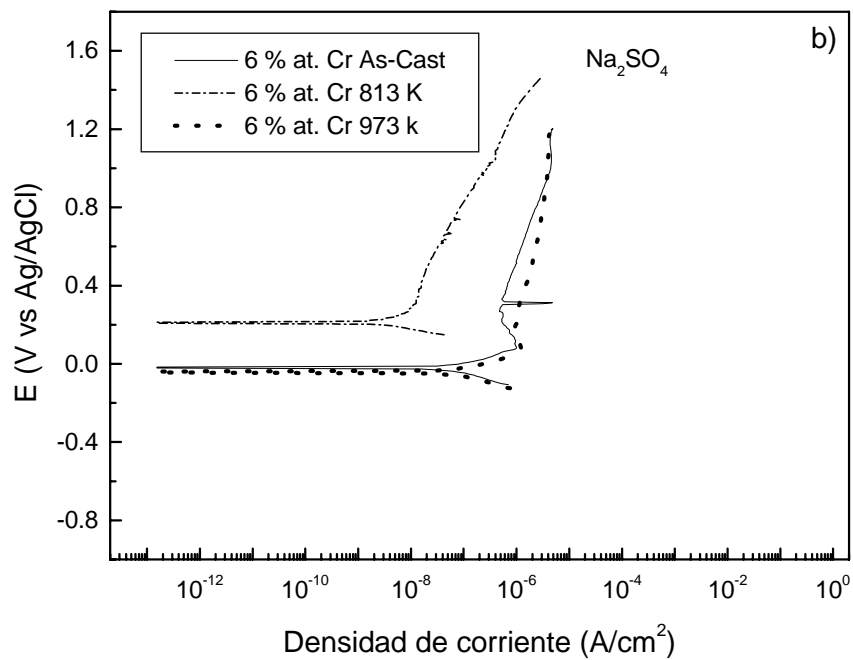


Figura 5.3.1.1. b. Curvas de polarización anódica de muestras con 6 % at. de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial

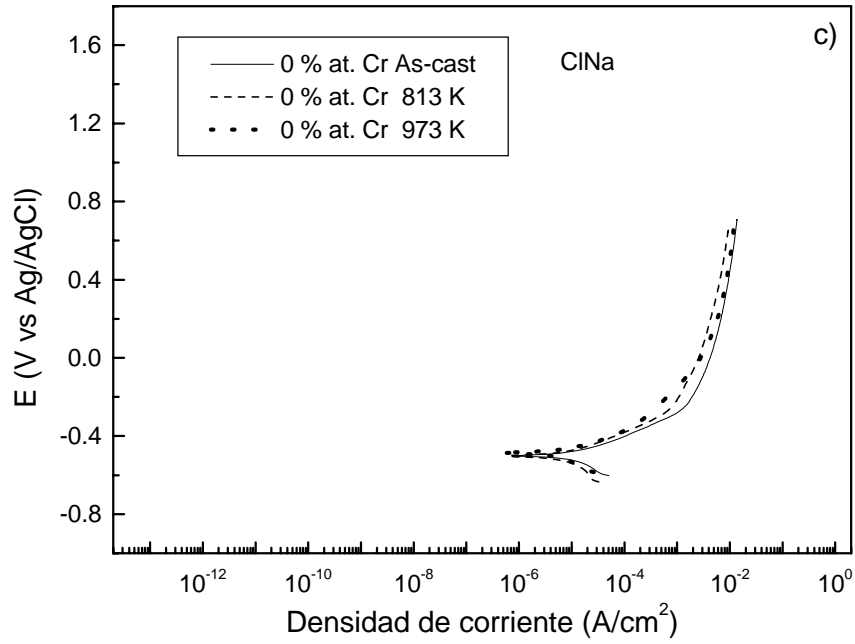


Figura 5.3.1.1. c. Curvas de polarización anódica de muestras sin Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina

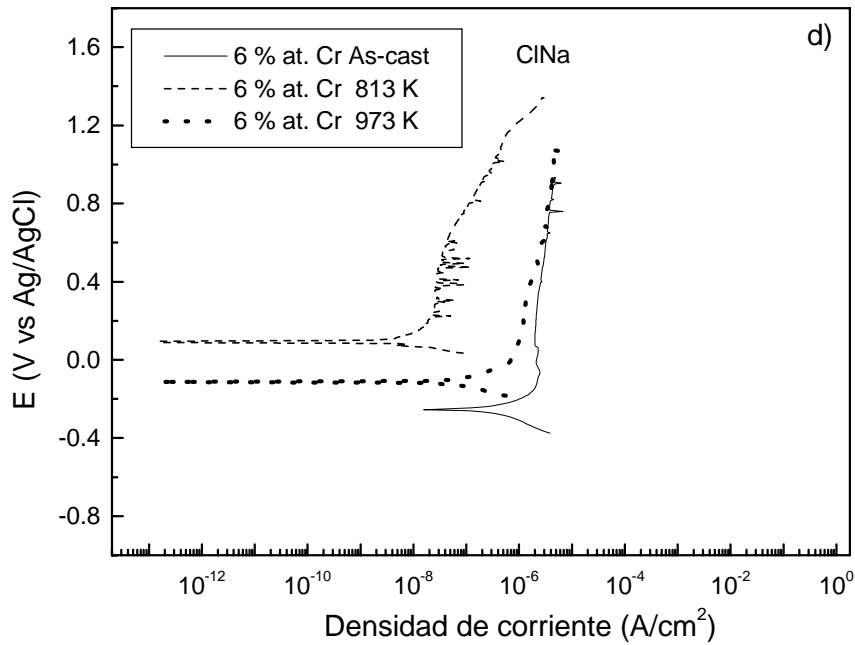


Figura 5.3.1.1. d. Curvas de polarización anódica de muestras con 6 % at. de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina

Las muestras tratadas térmicamente a 813 K presentan propiedades que justifican su alta resistencia a la corrosión. Estas propiedades están basadas en el equilibrio entre la homogeneidad estructural, debida a la segregación de los elementos de la aleación durante el proceso de nanocristalización, y la disminución de las tensiones internas dentro del material nanocristalizado respecto del amorfo.

Para estudiar la susceptibilidad al ataque por picadura se realizaron ensayos de polarización cíclica para todas las muestras en los tres estados, como se presenta en las Figuras 5.3.1.1.2. a, b, c, d, e y f. En ningún caso se observa corrosión por picadura en los diferentes medios agresivos ensayados. En general, al igual que en el caso de la polarización anódica, se observa que el aumento de la incorporación de Cr en las muestras objeto de ensayo desplaza las curvas de polarización hacia menores densidades de corriente y valores más nobles de potencial.

La microestructura del material juega un papel importante en la mejora de la resistencia a la corrosión. El material sin Cr tratado térmicamente a 813 K durante 1 hora presenta, para ambas simulaciones, una tendencia espontánea a la pasivación, con una densidad de corriente 2 ó 3 órdenes de magnitud menor que los valores para el amorfo y el tratado a 973 K. La incorporación del 2 % at. de Cr reduce drásticamente, también para ambas simulaciones, la velocidad de corrosión en los tres estados, y lo mismo sucede para el caso de 4 % at. Cr. Este aumento de material incorporado produce, para las muestras amorfas y tratadas a 813 K, un significativo desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles, mientras que en el caso de los materiales tratados a 973 K el efecto es prácticamente despreciable. Se puede afirmar, por tanto, que los materiales no presentan ataque localizado.

La incorporación del 6 % at. de Cr tiene, en ambos medios de ensayo, poca influencia tanto en la disminución de la densidad de corriente como en el desplazamiento del potencial de corrosión. Este hecho confirma que la incorporación de un 4 % at. de Cr es el mínimo necesario para la formación de una película pasiva estable en los materiales tratados a 813 K.

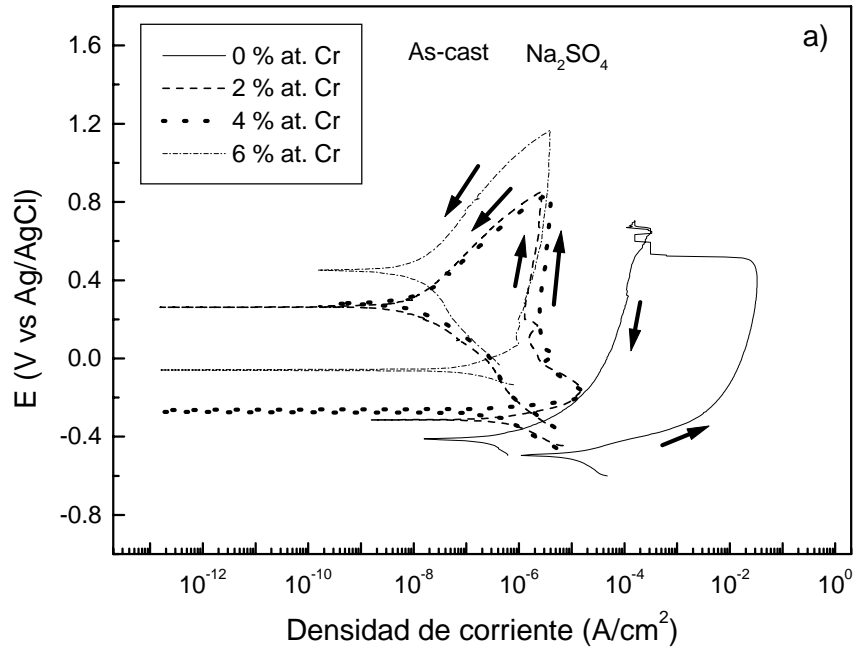


Figura 5.3.1.1.2. a. Curvas de variación de la polarización cíclica de muestras “as-cast” en condiciones de corrosión atmosférica industrial

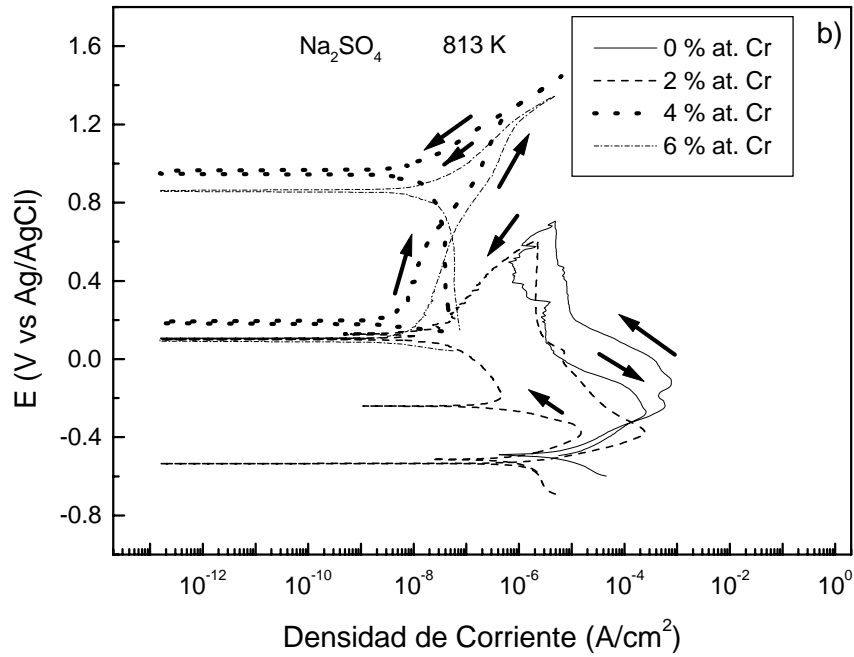


Figura 5.3.1.1.2. b. Curvas de variación de la polarización cíclica de muestras tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica industrial

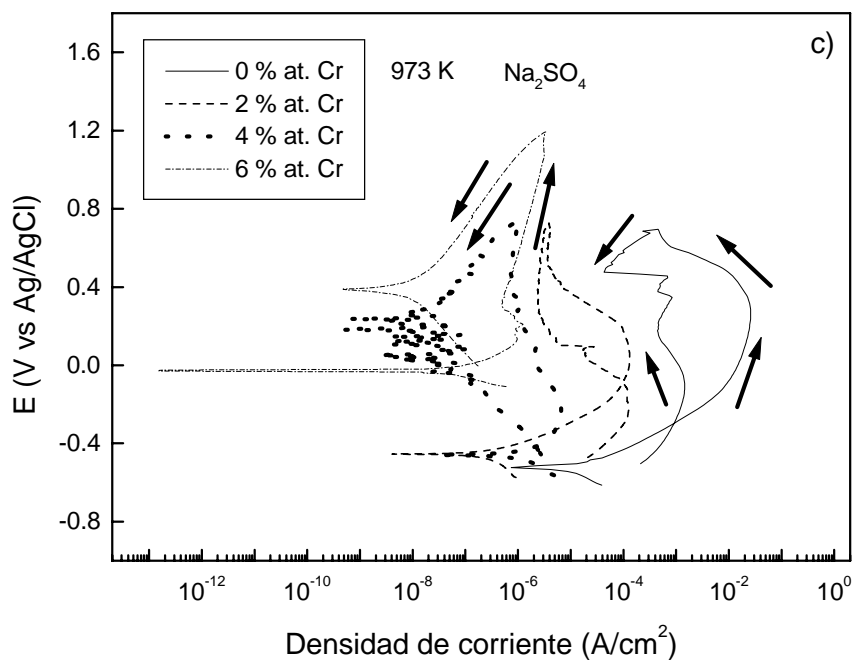


Figura 5.3.1.1.2. c. Curvas de variación de la polarización cíclica de muestras tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica industrial

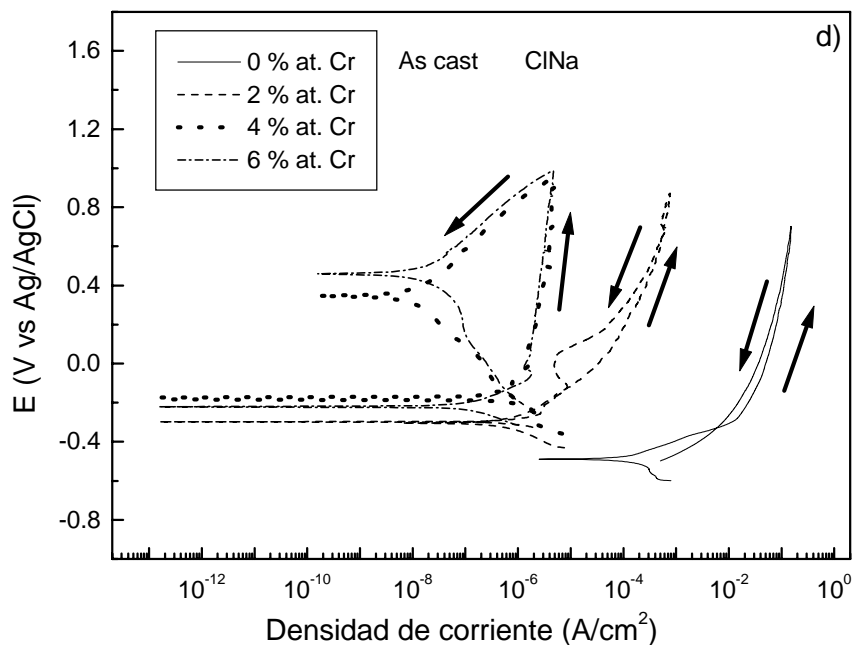


Figura 5.3.1.1.2. d. Curvas de variación de la polarización cíclica de muestras “as-cast” en condiciones de corrosión atmosférica marina

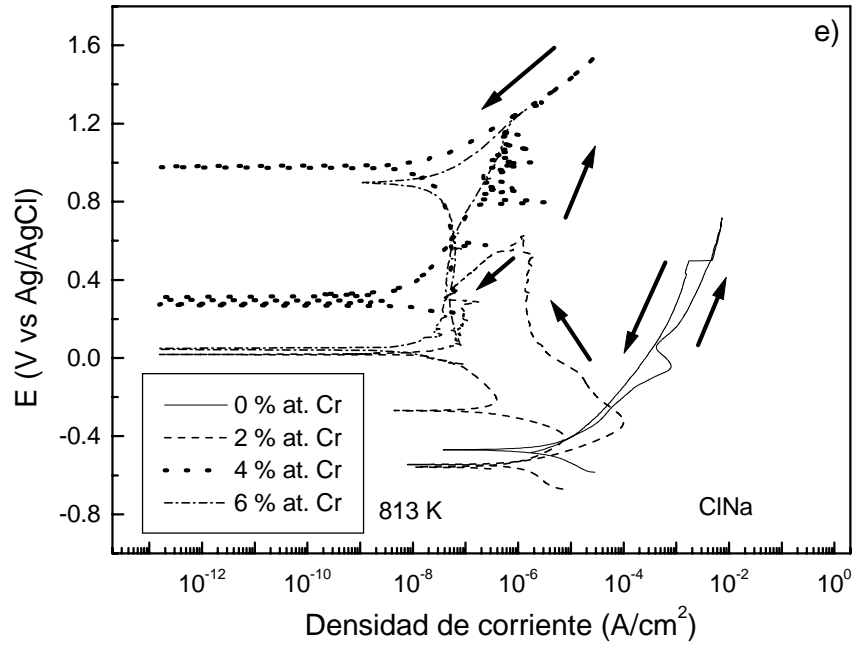


Figura 5.3.1.1.2. e. Curvas de variación de la polarización cíclica de muestras tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica marina

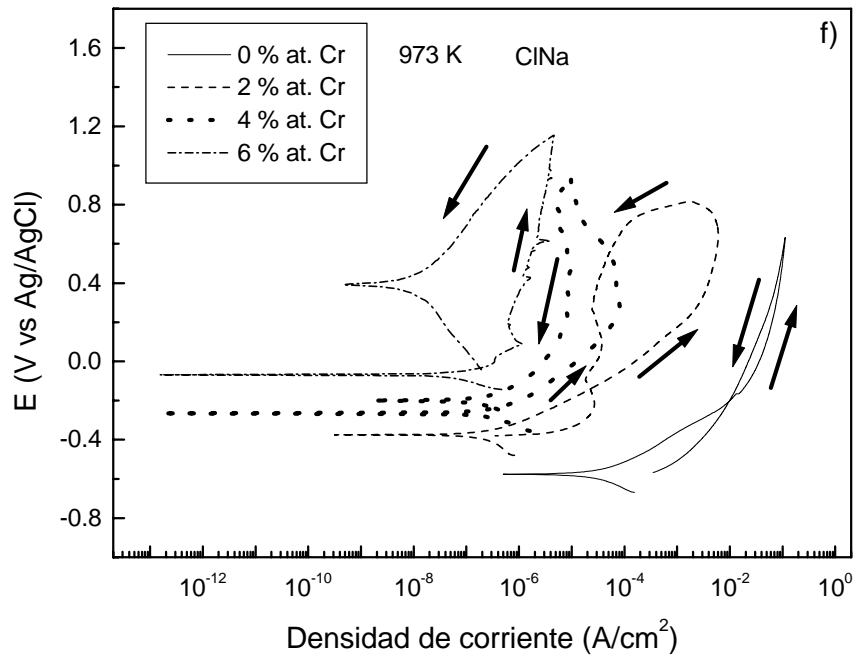


Figura 5.3.1.1.2. f. Curvas de variación de la polarización cíclica de muestras tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica marina

5.3.1.2. Cinéticas de corrosión

Las Figuras 5.3.1.2.1. a, c, d, e y f, muestran la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo de ensayo. Para las muestras sin Cr el ensayo no se pudo alargar más de 7 días (170 horas) debido a la degradación de la muestra.

La incorporación de Cr mejora significativamente la resistencia a la corrosión de las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora. Como consecuencia del aumento de la incorporación de Cr el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más nobles.

Todas las muestras tratadas a 973 K presentan inicialmente valores similares del potencial de corrosión (E_{corr}) entre -0.6 y -0.5 V, a excepción de las que presentan un 6 % at. Cr. En este caso el potencial de corrosión tiende hacia valores más nobles.

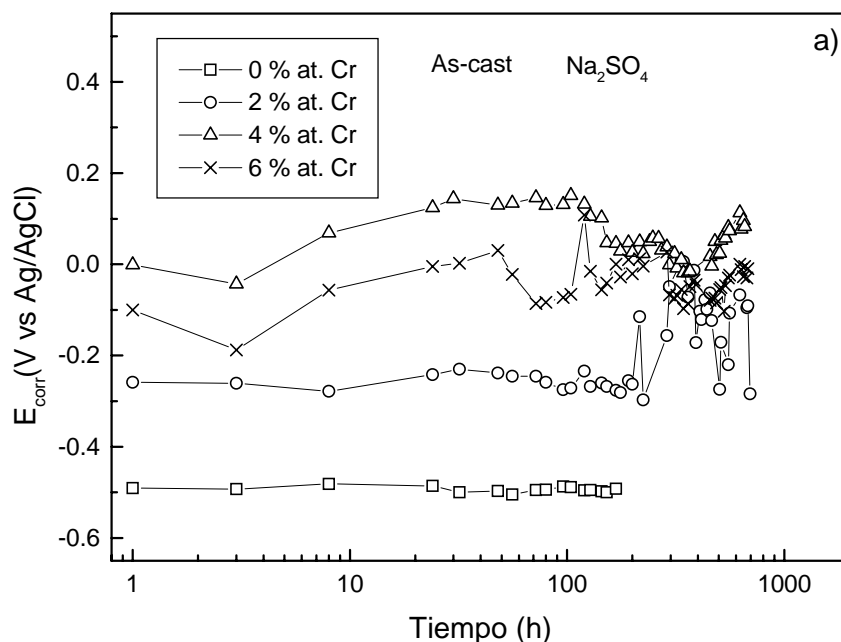


Figura 5.3.1.2.1. a. Curvas de variación del potencial de corrosión con el tiempo de ensayo en muestras “as-cast” en condiciones de corrosión atmosférica industrial

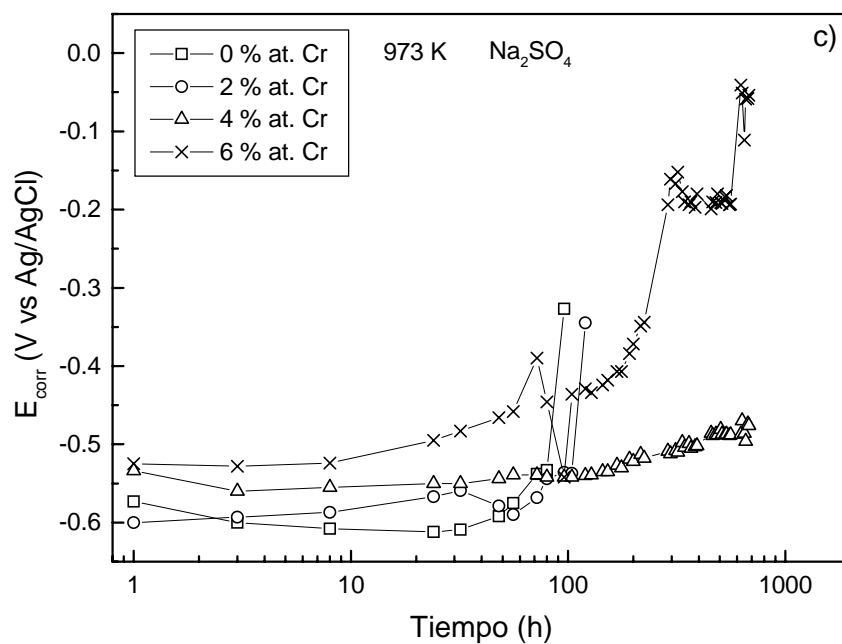


Figura 5.3.1.2.1. c. Curvas de variación del potencial de corrosión con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica industrial

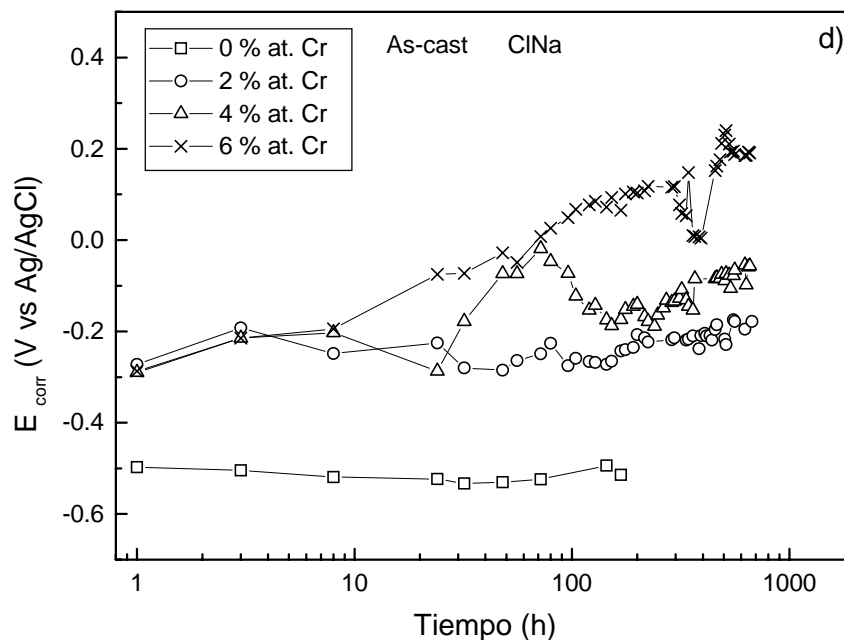


Figura 5.3.1.2.1. d. Curvas de variación del potencial de corrosión con el tiempo de ensayo en muestras "as-cast" en condiciones de corrosión atmosférica marina

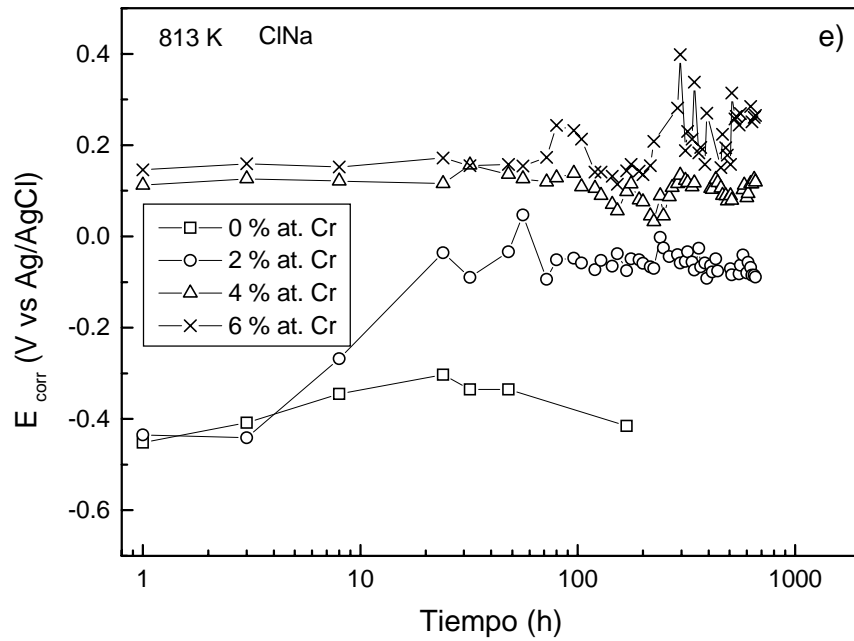


Figura 5.3.1.2.1. e. Curvas de variación del potencial de corrosión con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica marina

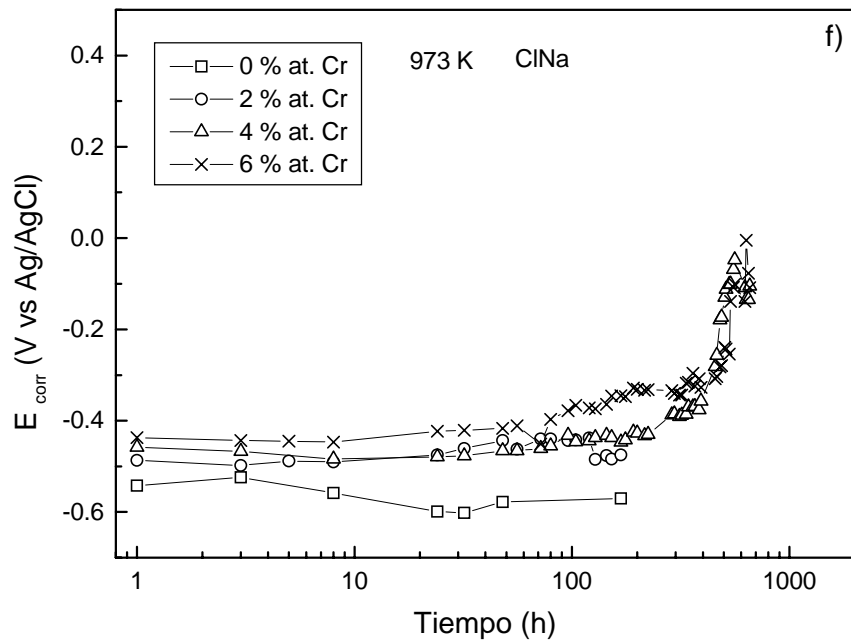


Figura 5.3.1.2.1. f. Curvas de variación del potencial de corrosión con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica marina

Las Figuras 5.3.1.2.2.a, c, d, e y f, muestran la variación de la densidad de corriente con el tiempo de ensayo para las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 813 y 973 K durante 1 hora. El incremento de la incorporación de Cr, en las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 813 K conduce a una apreciable disminución de la densidad de corriente, en los dos medios agresivos ensayados.

En las Figuras 5.3.1.2.2. c y f, se puede observar como las muestras tratadas a 973 K presenta valores de densidad de corriente mayores que los observados para el material “as-cast” y el tratado a 813 K. En el caso de la simulación marina es necesario recurrir a las muestras con 6 % at. de Cr para conseguir densidades de corrientes del orden de $1.5 \mu Acm^{-2}$. Los resultados muestran que la presencia de pequeñas cantidades de Cr en el material “as-cast” y el tratado a 813 K aumenta de forma significativa la resistencia a la corrosión en ambos medios. Esto indica una alta capacidad de pasivación en el material “as-cast”, basada en la ausencia de heterogeneidades en la superficie, tales como fronteras de grano o dislocaciones.

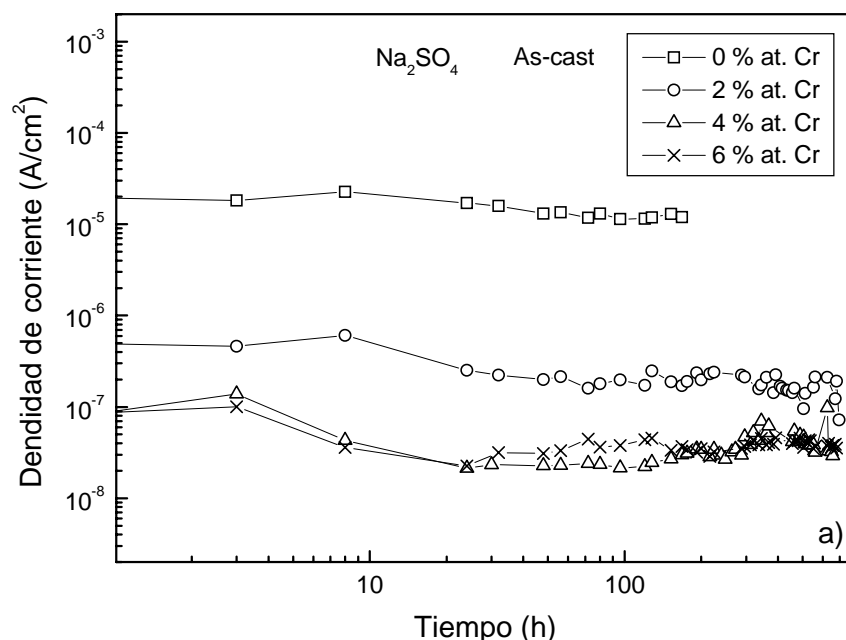


Figura 5.3.1.2.2. a. Curvas de variación de la densidad de corriente (I_{corr}) con el tiempo de ensayo en muestras “as-cast” en condiciones de corrosión atmosférica industrial

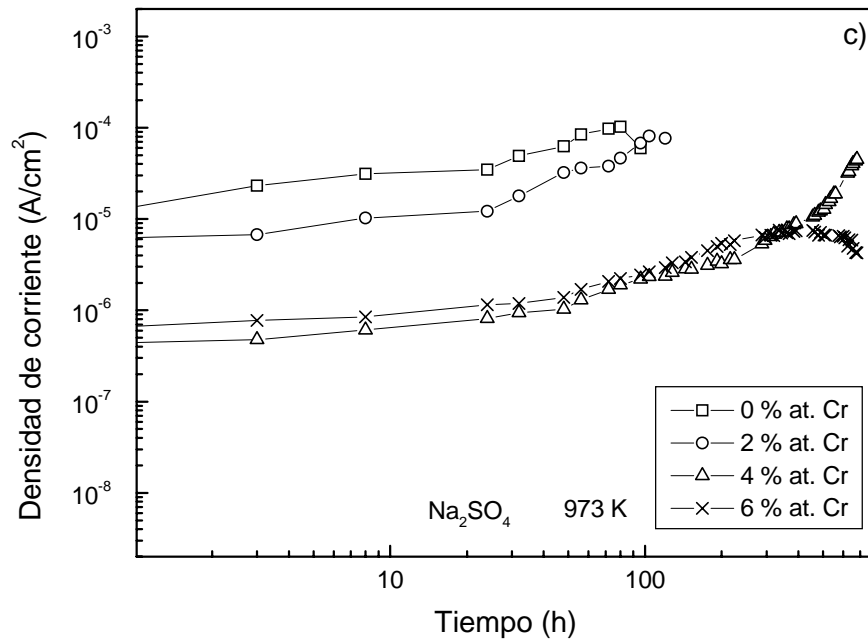


Figura 5.3.1.2.2. c. Curvas de variación de la densidad de corriente (I_{corr}) con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica industrial

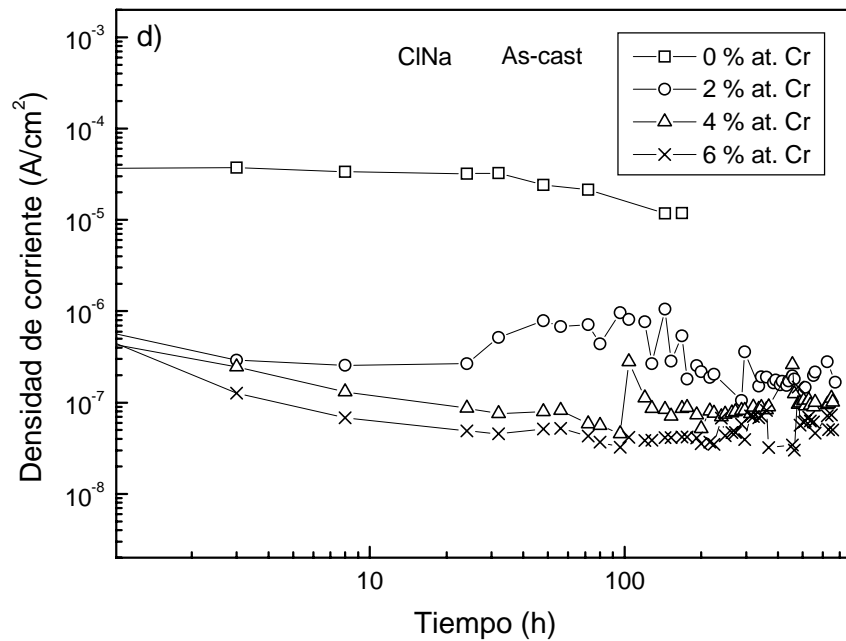


Figura 5.3.1.2.2. d. Curvas de variación de la densidad de corriente (I_{corr}) con el tiempo de ensayo en muestras “as-cast” en condiciones de corrosión atmosférica marina

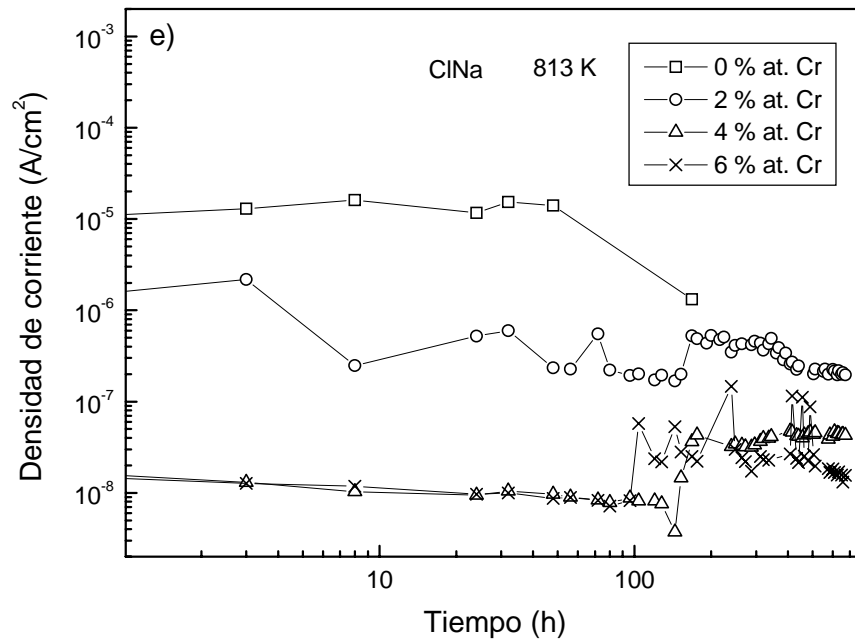


Figura 5.3.1.2.2. e. Curvas de variación de la densidad de corriente (I_{corr}) con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica marina

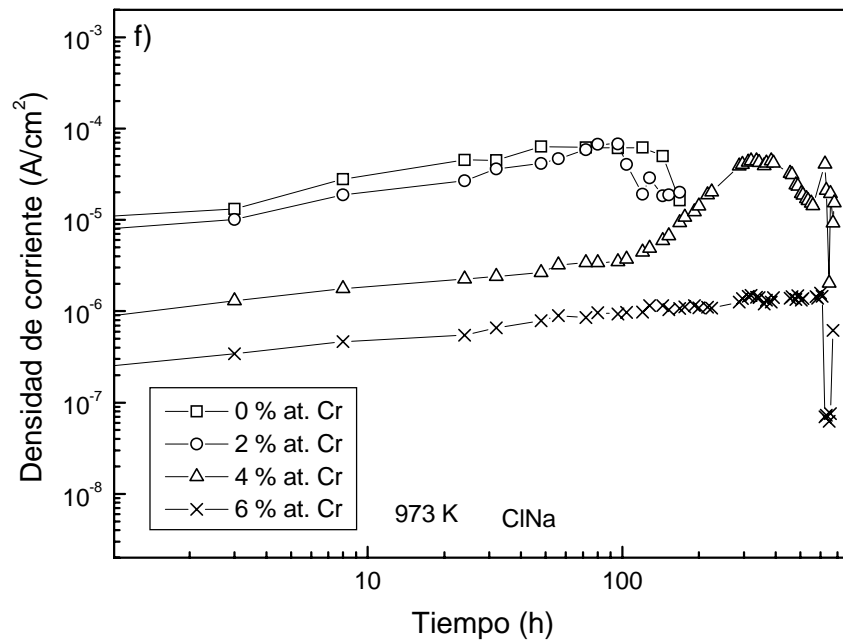


Figura 5.3.1.2.2. f. Curvas de variación de la densidad de corriente (I_{corr}) con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora en condiciones de corrosión atmosférica marina

La homogeneidad de la superficie de las muestras reduce el riesgo de ataque por la formación de microceldas de corrosión y facilita la formación de películas pasivas estables. El orden de corto alcance en el material tratado a 813 K (que presenta una estructura homogénea de granos de α -Fe(Si) de diámetro del orden de 10-20 nm embebidos en una matriz amorfa) no parece que reduzca las condiciones favorables.

La Figuras 5.3.1.2.3. a, b, c, d, e y f, muestran la variación de la pérdida de masa de las muestras, calculada utilizando los datos de densidad de corriente y expresada como pérdida de masa por unidad de área en función del tiempo de tratamiento en los tres estados analizados. En cada caso el comportamiento se ajusta a una cinética lineal (Tablas 5.3.1.2.1. a y b) durante el tiempo de tratamiento.

Se observó, tanto para las muestras “as-cast” como para las tratadas a 813 K durante 1 hora, que la mayor velocidad de corrosión, en los medios ensayados, Figuras 5.3.1.2.3.a, b, d y e disminuye según aumenta la cantidad de Cr. La presencia de Cr aumenta de forma significativa la resistencia a la corrosión del material amorfo.

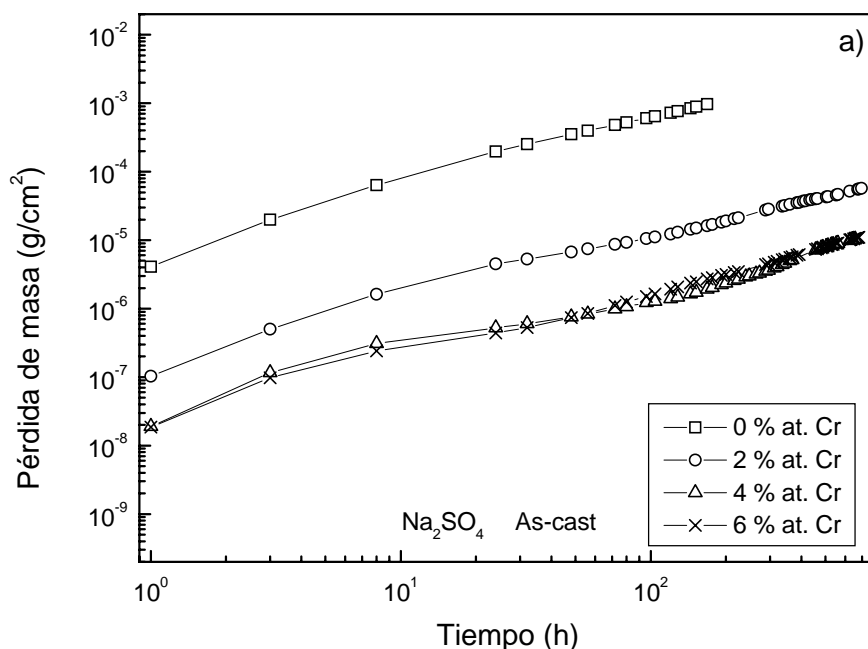


Figura 5.3.1.2.3. a. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo en muestras “as-cast” con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial, en los ensayos electroquímicos.

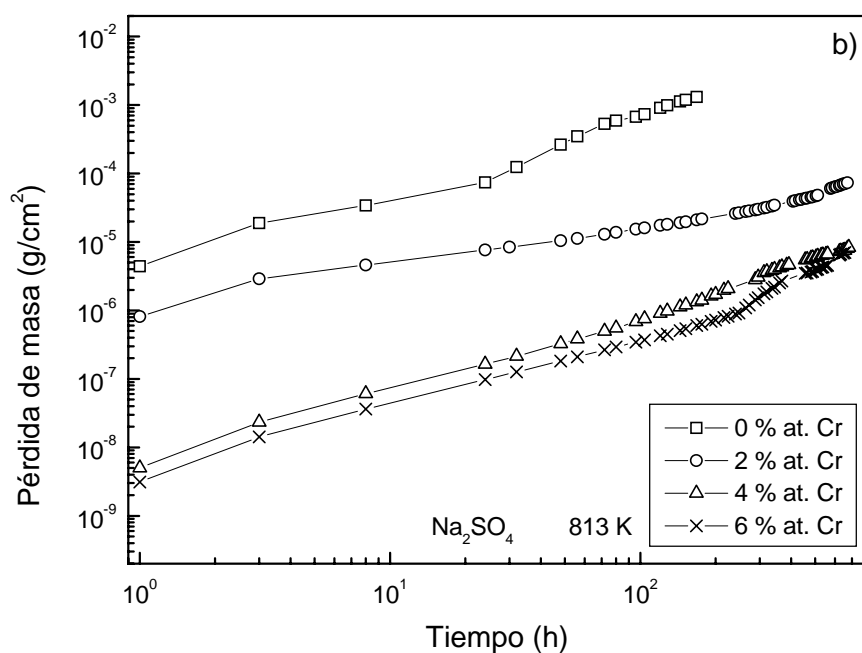


Figura 5.3.1.2.3. b. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 813 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial, en los ensayos electroquímicos.

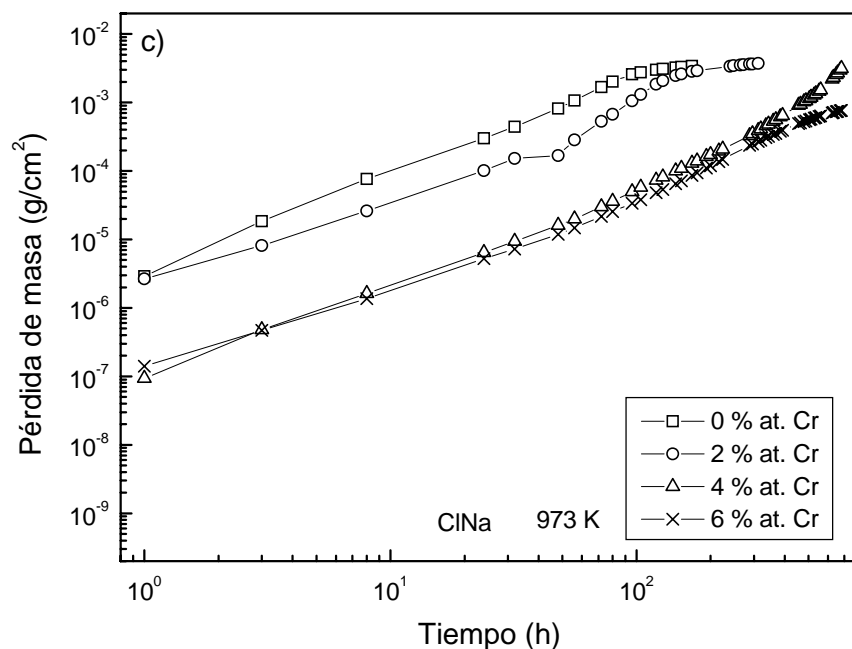


Figura 5.3.1.2.3. c. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 973 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial, en los ensayos electroquímicos.

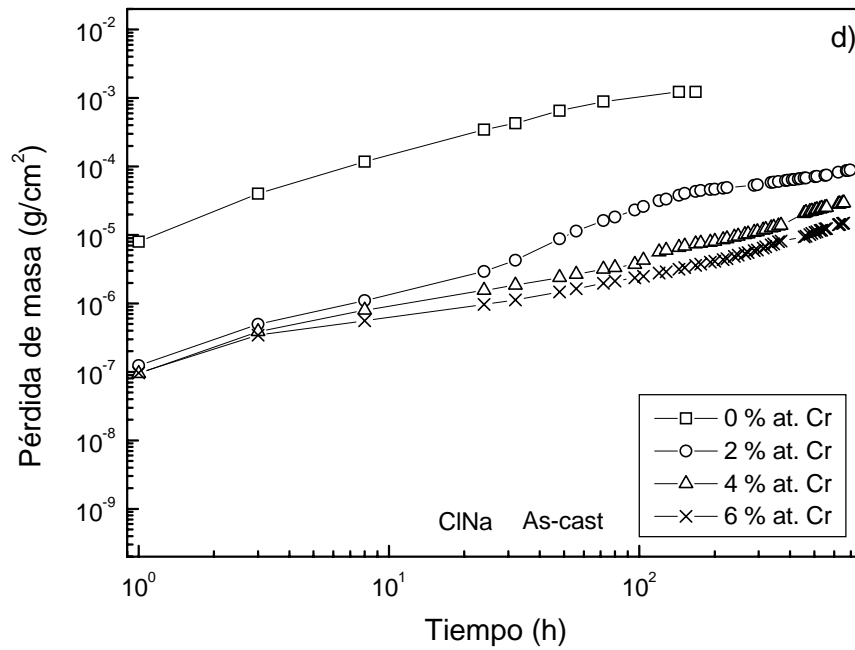


Figura 5.3.1.2.3. d. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo en muestras “as-cast” con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina, en los ensayos electroquímicos.

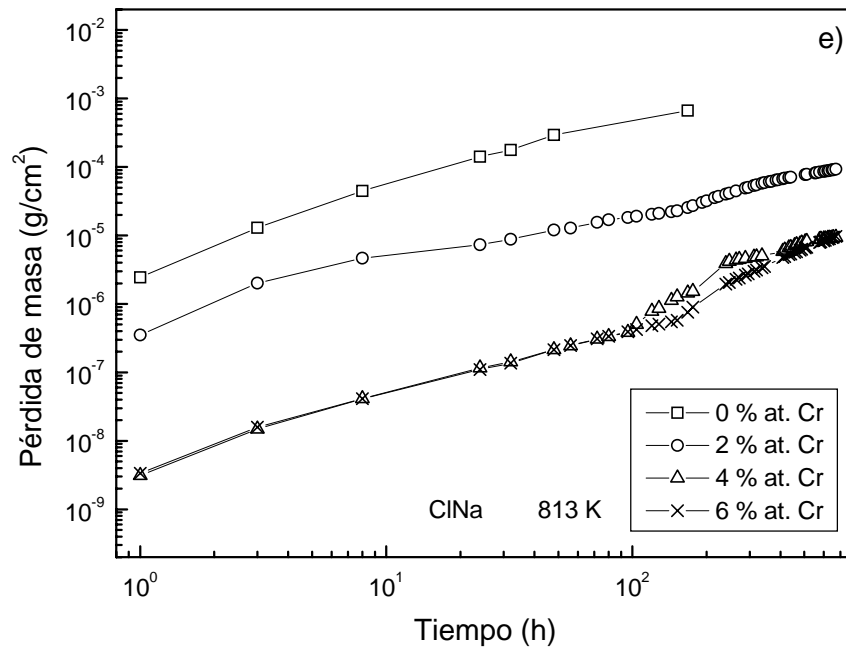


Figura 5.3.1.2.3. e. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 813 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina, en los ensayos electroquímicos.

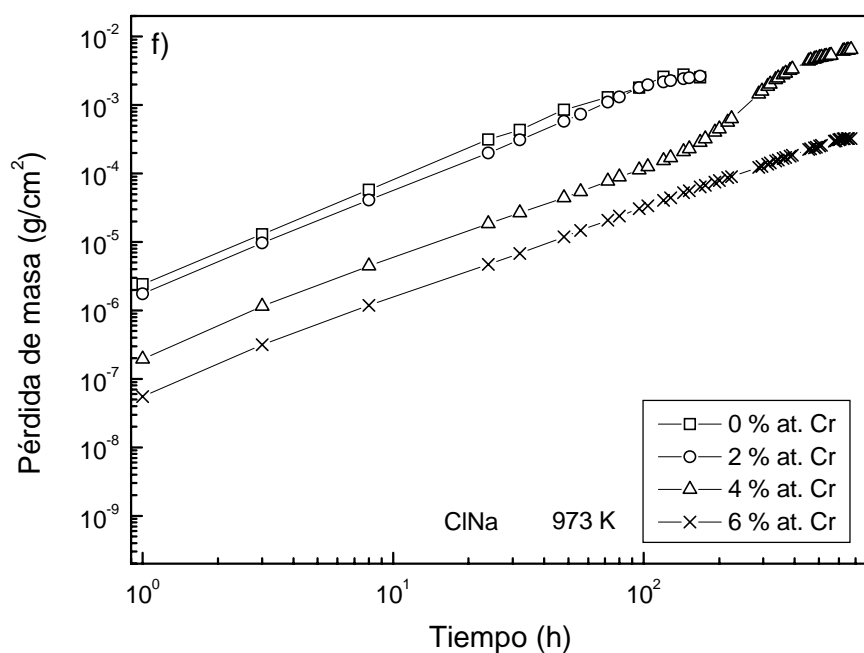


Figura 5.3.1.2.3. f. Curvas de variación de la tasa corrosión (expresada como pérdida de masa) con el tiempo de ensayo en muestras tratadas térmicamente a 973 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina, en los ensayos electroquímicos.

Las Tablas 5.3.1.2.1.a y b presentan las leyes cinéticas calculadas para cada ensayo. La ordenada representa la pérdida de masa en unidades de μgcm^{-2} . La pendiente en este caso tiene unidades de $\mu gcm^{-2}h^{-1}$. En todos los casos las cinéticas han sido ajustadas a un comportamiento lineal durante el tiempo de tratamiento, aunque para tiempos largos el comportamiento sería de esperar parabólico o doblemente lineal, con diferentes pendientes en función del tiempo de ensayo.

Según aumenta la incorporación de Cr, se observa una disminución en los gradientes de las pendientes para las muestras “as-cast” y tratadas a 813 K. Por esto las constantes obtenidas en estos dos estados son bajas. Las muestras tratadas a 973 K presentaban mayores valores de las constantes cinéticas y de las pendientes con respecto a los otros dos estados. De cualquier manera los valores de estos últimos disminuyen al aumentar la concentración de Cr.

Material	% at. Cr	Ley cinética. y (μgcm^{-2}); t (h)	r
“As cast”	0	y = -2.13 + 8.12 t ; t < 32 h	0.999
		y = 102.36 + 5.19 t ; t > 32 h	0.999
	2	y = 2.60 + 0.08 t	0.997
	4	y = 0.10 + 0.01 t ; t < 296 h	0.996
		y = -1.81 + 0.02 t ; t > 296 h	0.994
	6	y = -0.05 + 0.01 t	0.999
Tratado a 813 K	0	y = -59.05 + 8.04 t	0.995
	2	y = 3.55 + 0.09 t	0.990
	4	y = 0.001 + 0.003 t ; t < 248 h	0.999
		y = -2.64 + 0.01 t ; t > 248 h	0.981
	6	y = -0.10 + 0.01 t ; t < 288 h	0.991
		y = -0.36 + 0.01 t ; t > 288 h	0.995
Tratado a 973 K	0	y = -186.5 + 26.7 t	0.988
	2	y = -5.04 + 4.55 t ; t < 56 h	0.977
		y = -1330.6 + 26.1 t ; t < 56 h	0.994
	4	y = -32.73 + 1.08 t ; t < 296 h	0.967
		y = -928.1 + 4.11 t ; 296 h <t< 536 h	0.994
	6	y = -8.74 + 0.53 t ; t < 192 h	0.975
		y = -157.08 + 1.39 t ; t > 192 h	0.998

Tabla 5.3.1.2.1.a. Leyes cinéticas de los procesos de corrosión de las muestras estudiadas en simulación atmosférica industrial

Material	% at. Cr	Ley cinética. y (μgcm^{-2}); t (h)	r
----------	----------	---	-----

“As cast”	0	$y = 12.32 + 12.68 t ; t < 72 \text{ h}$	0.997
		$y = 625.4 + 3.85 t ; t > 72 \text{ h}$	0.973
	2	$y = -2.02 + 0.269 t ; t < 176 \text{ h}$	0.995
		$y = 30.03 + 0.083 t ; t > 176 \text{ h}$	0.998
	4	$y = -0.53 + 0.044 t$	0.993
	6	$y = 0.042 + 0.021 t$	0.997

Tratado a 813 K	0	$y = -3.93 + 6.02 t ; t < 48 \text{ h}$	0.998
		$y = 144.3 + 3.08 t ; t > 48 \text{ h}$	0.999
	2	$y = 1.64 + 0.162 t ; t < 360 \text{ h}$	0.995
		$y = 27.02 + 0.098 t ; t > 360 \text{ h}$	0.998
	4	$y = 0.0074 + 0.004 t ; t < 168 \text{ h}$	0.994
		$y = -2.53 + 0.018 t ; t > 168 \text{ h}$	0.999
	6	$y = -0.47 + 0.015 t$	0.990

Tratado a 973 K	0	$y = -17.43 + 15.27 t$	0.997
	2	$y = -138.9 + 18.56 t ; t < 104 \text{ h}$	0.982
		$y = 1155.60 + 8.63 t ; t > 104 \text{ h}$	0.993
	4	$y = 60.68 + 2.35 t ; t < 224 \text{ h}$	0.940
		$y = -1968 + 13.07 t ; t > 224 \text{ h}$	0.988
	6	$y = -17.42 + 0.52 t$	0.997

Tabla 5.3.1.2.1. b. Leyes cinéticas de los procesos de corrosión de las muestras estudiadas en simulación atmosférica marina

5.3.2. Ensayos gravimétricos

Para comprobar la reproducibilidad de los datos cinéticos obtenidos mediante la utilización de técnicas electroquímicas se llevaron a cabo, al mismo tiempo, ensayos gravimétricos descritos en el apartado 2.4.2 de esta memoria.

Las Figuras 5.3.2.2.1.a, b, c, d, e y f, presentan los valores de pérdida de masa por unidad de área en función del tiempo de ensayo para cada una de las muestras en los tres estados analizados.

Las Figuras 5.3.2.2.1.a, b, d y e, muestran que, en los dos medios de ensayo, la mayor pérdida de masa de las muestras “as-cast” y tratados a 813 K durante 1 hora corresponde al material sin Cr, mientras que las pérdidas de masa de las muestras que contienen Cr en su composición son prácticamente nulas.

En las muestras tratadas a 973 K, Figura 5.4.1.2.1.c y f, se observa que las que no contienen Cr y las que contienen un 2 y un 4 % presentan una gran pérdida de masa por unidad de área, también en los dos medios de ensayo. Sólo en el caso del 6 % de Cr la pérdida de masa disminuye apreciablemente con respecto a las demás muestras.

Las Figuras 5.3.2.2.2. a, b, c y d, muestran que los resultados de los ensayos gravimétricos están en concordancia con los resultados electroquímicos obtenidos para los dos medios de ensayo, pues se observa una tendencia similar para la velocidad de corrosión calculada para ambos métodos. La correlación ha sido determinada para los mismos tiempos de ensayo.

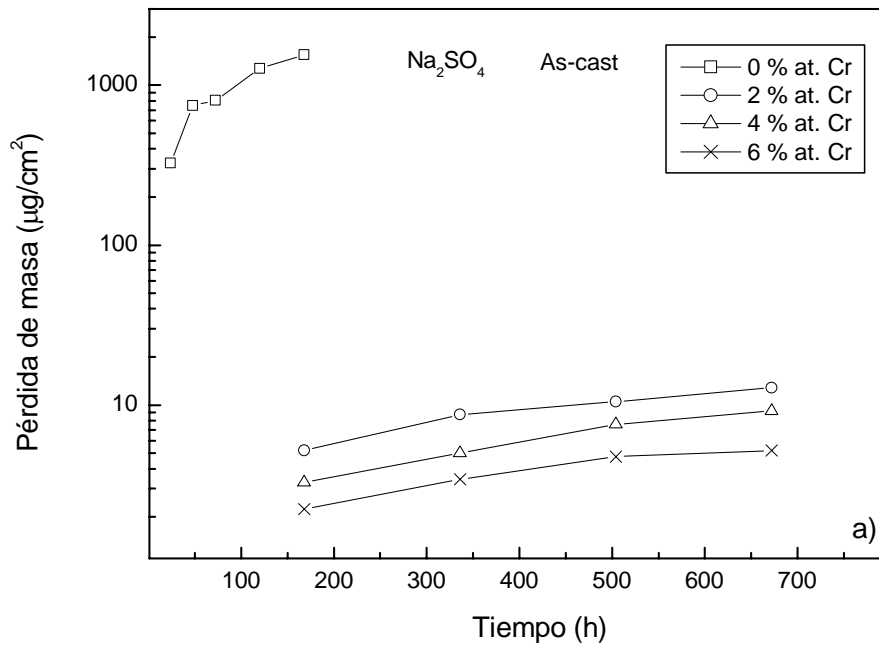


Figura 5.3.2.2.1. a. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo de muestras "as cast" con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial, en los ensayos gravimétricos.

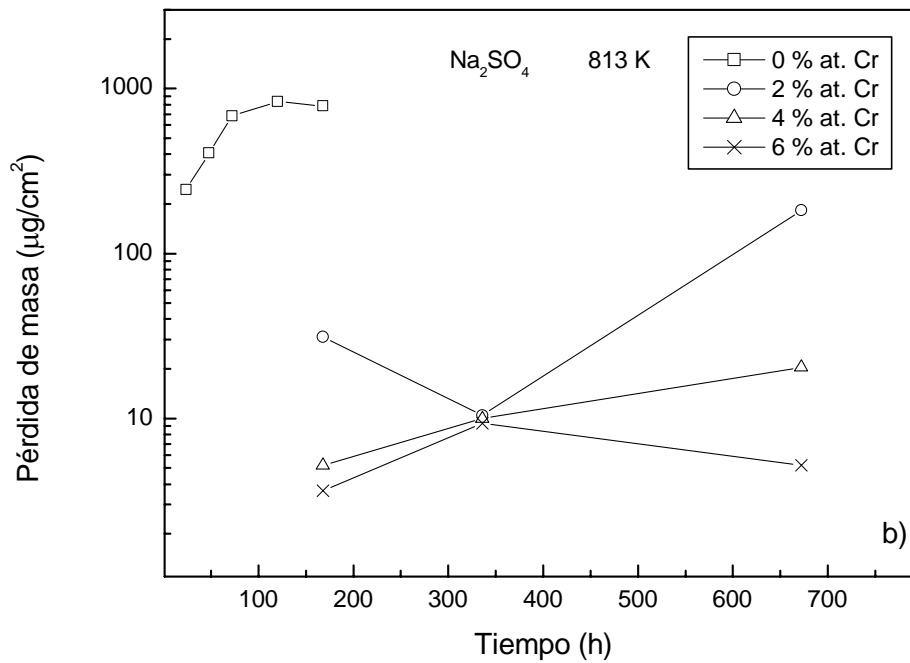


Figura 5.3.3.2.1. b. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo de muestras tratadas térmicamente a 973 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial, en los ensayos gravimétricos.

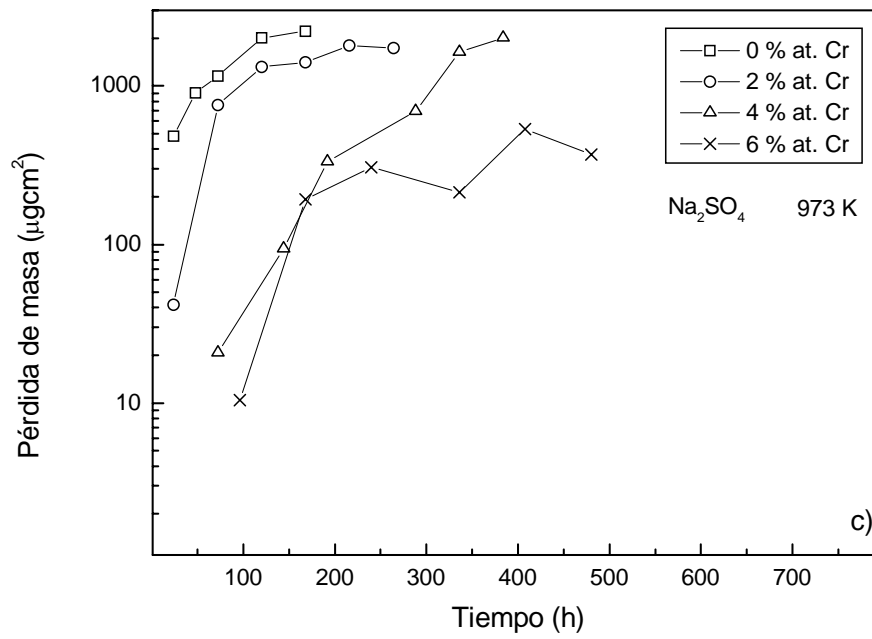


Figura 5.3.2.2.1. c. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo de muestras tratadas térmicamente a 973 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial, en los ensayos gravimétricos.

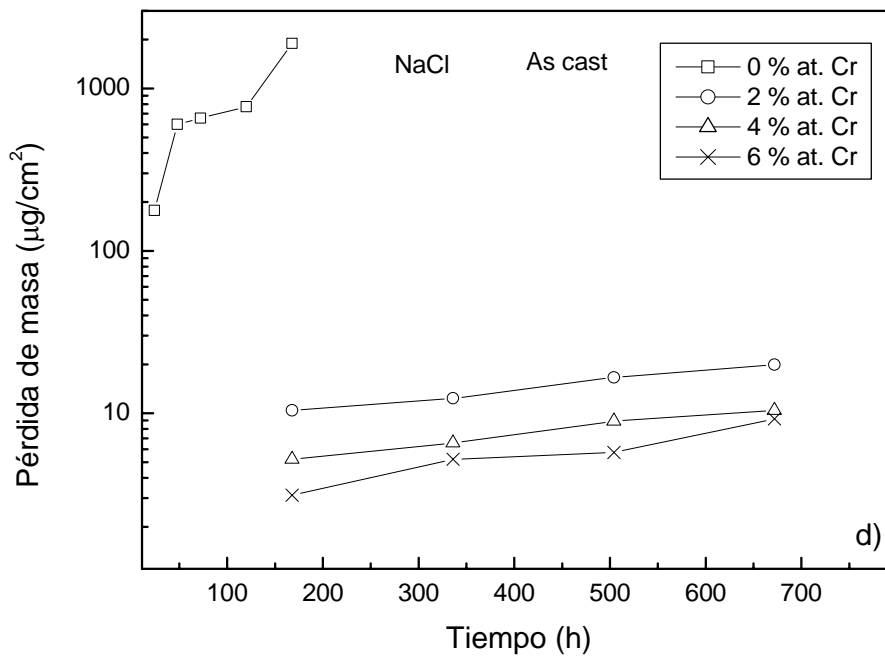


Figura 5.3.2.2.1. d. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo de muestras "as cast" con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina, en los ensayos gravimétricos.

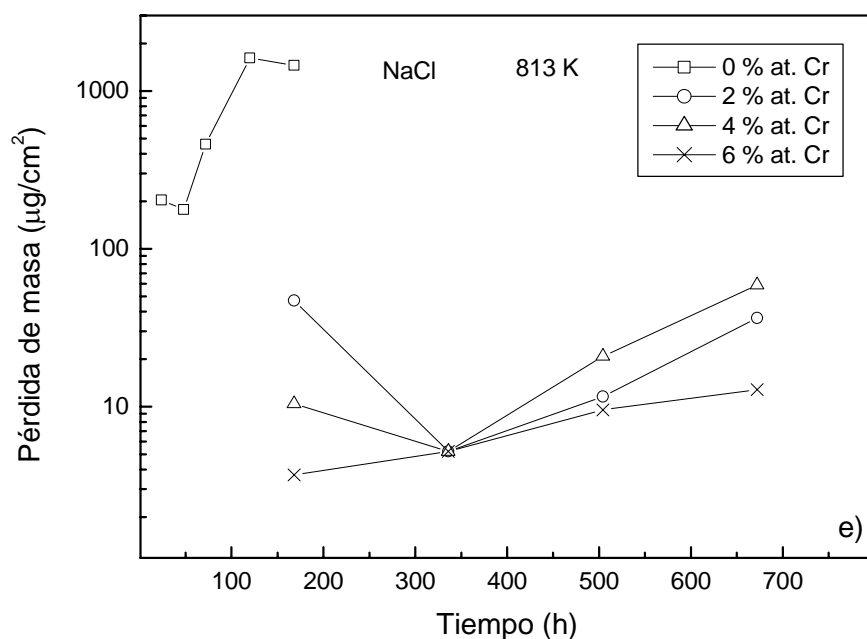


Figura 5.3.2.2.1. e. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo de muestras tratadas térmicamente a 813 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina, en los ensayos gravimétricos.

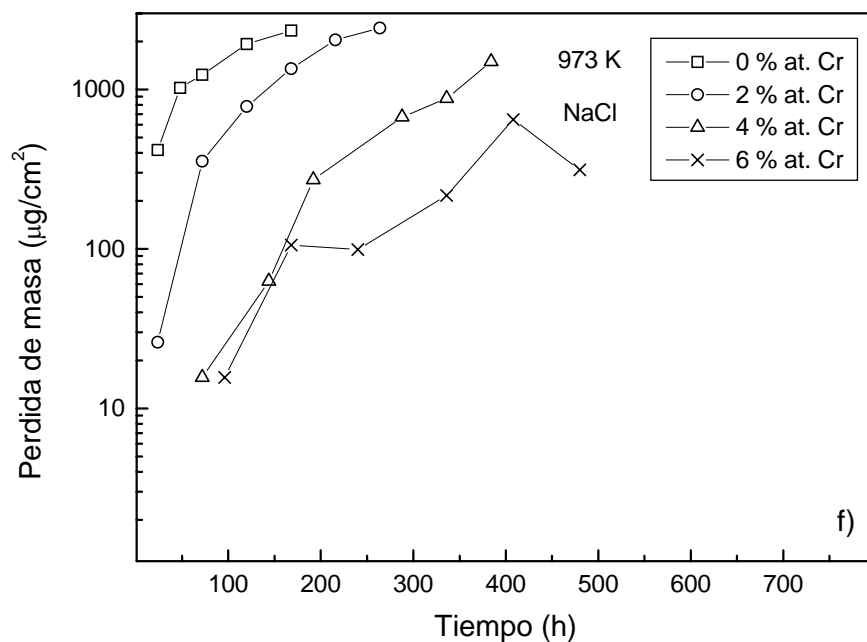


Figura 5.3.2.2.1. f. Curvas de variación de la pérdida de masa con el tiempo de ensayo de muestras tratadas térmicamente a 973 K con diferentes cantidades de Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina, en los ensayos gravimétricos.

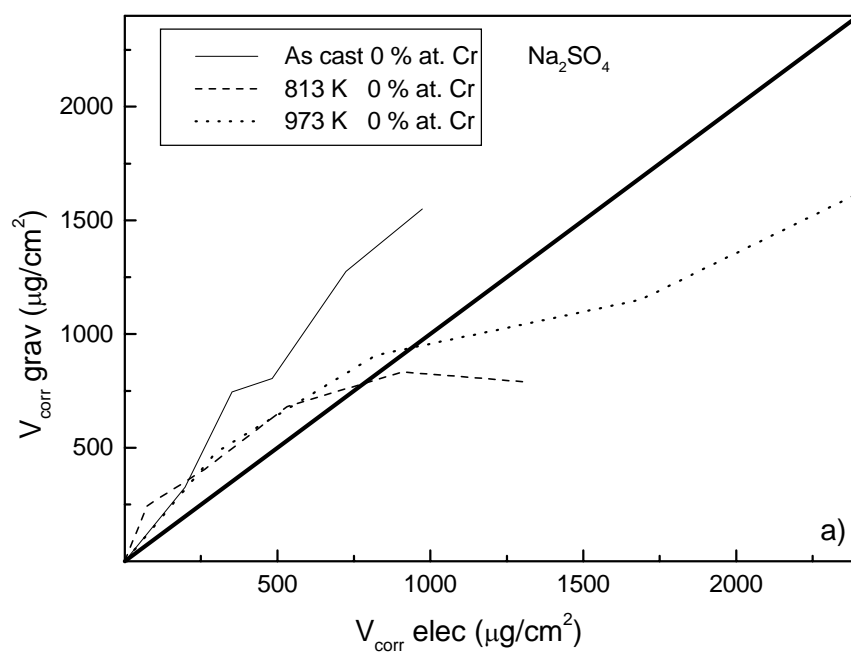


Figura 5.3.2.2. a. Comparación entre los resultados de los ensayos electroquímicos y gravimétricos para muestras “as-cast” sin Cr en condiciones de corrosión atmosférica industrial.

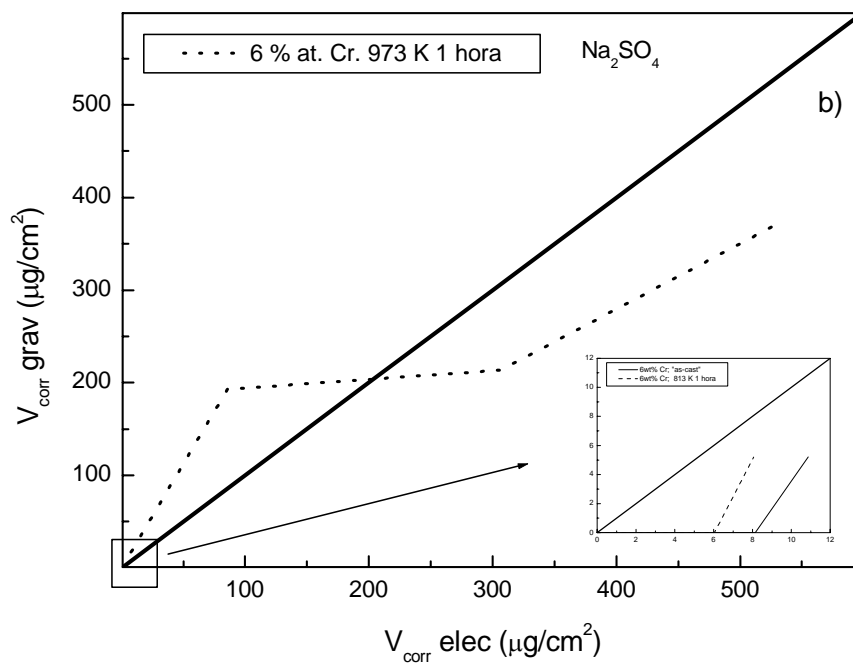


Figura 5.3.2.2. b. Comparación entre los resultados de los ensayos gravimétricos y electroquímicos para la muestra con un 6 % at. de Cr tratada térmicamente a 973 K en condiciones de corrosión atmosférica industrial.

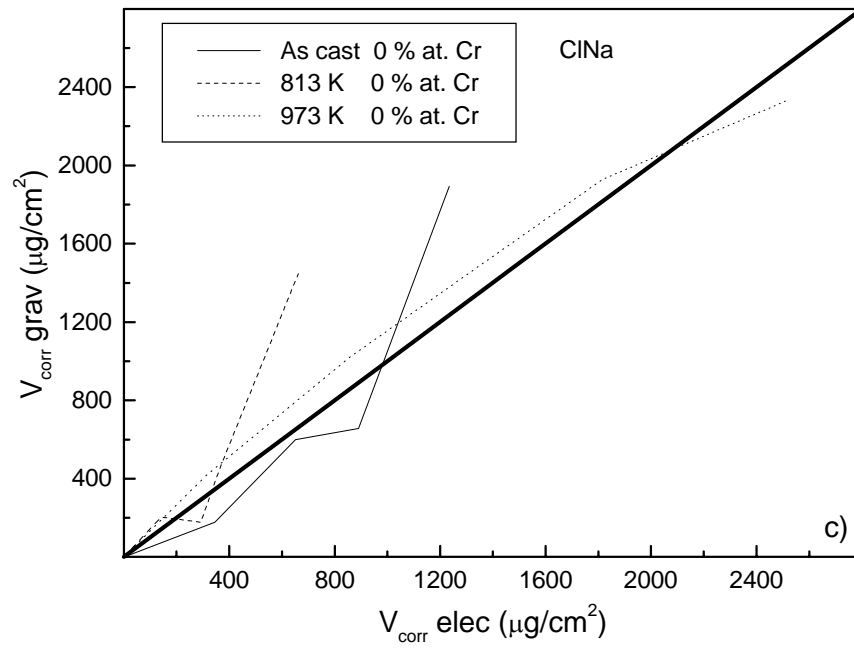


Figura 5.3.2.2.2. c. Comparación entre los resultados de los ensayos electroquímicos y gravimétricos para muestras “as-cast” sin Cr en condiciones de corrosión atmosférica marina.

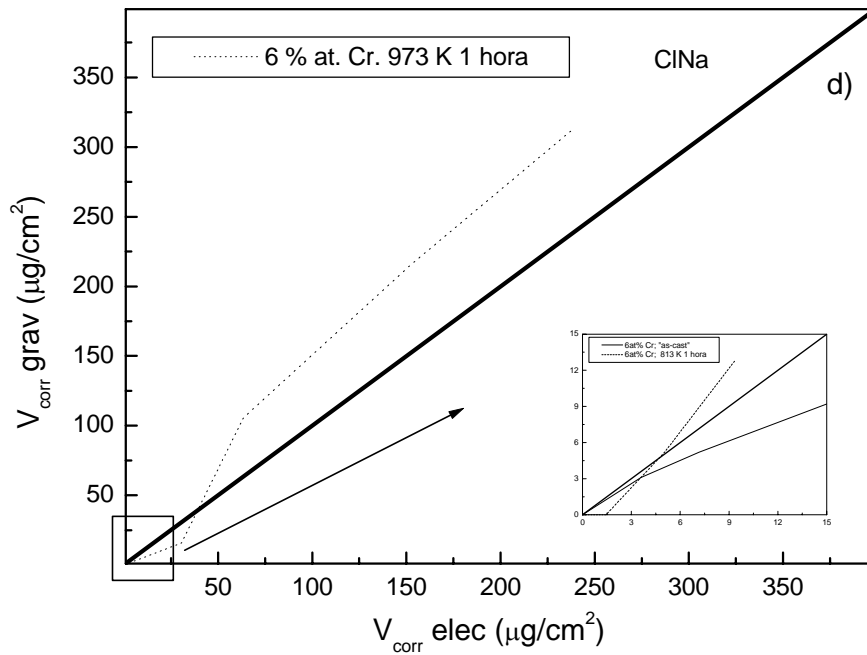


Figura 5.3.2.2.2. d. Comparación entre los resultados de los ensayos gravimétricos y electroquímicos para la muestra con un 6 % at. de Cr tratada térmicamente a 973 K en condiciones de corrosión atmosférica marina.

5.3.3. Caracterización magnética

La caracterización magnética de las muestras se llevó a cabo en el magnetómetro de muestra vibrante del Instituto de Magnetismo Aplicado descrito en el apartado 2.3.2.

Las dimensiones de las cintas caracterizadas fueron, en todos los casos 0,14 m x 0,001 m y 30 μm de espesor, para que se pudieran ubicar en el entrehierro del electroimán con su eje longitudinal paralelo al campo magnético generado por este.

De la representación de los ciclos de histéresis realizados a temperatura ambiente se obtuvieron los valores de campo coercitivo (H_c) e imanación máxima para un campo aplicado (M_s) de las muestras. Los campos máximos aplicados fueron de 100 Oe en el caso de las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 813 K y de 500 Oe en el caso de las muestras tratadas térmicamente a 973 K.

Las Figuras 5.3.3.1 a 5.3.3.8 muestran los ciclos de histéresis de los materiales con diferente contenido en Cr “as cast” y tratados térmicamente a 813 K durante 1 hora después de someterlos a entre 7 y 28 días a la simulación de las atmósferas industriales y marinas.

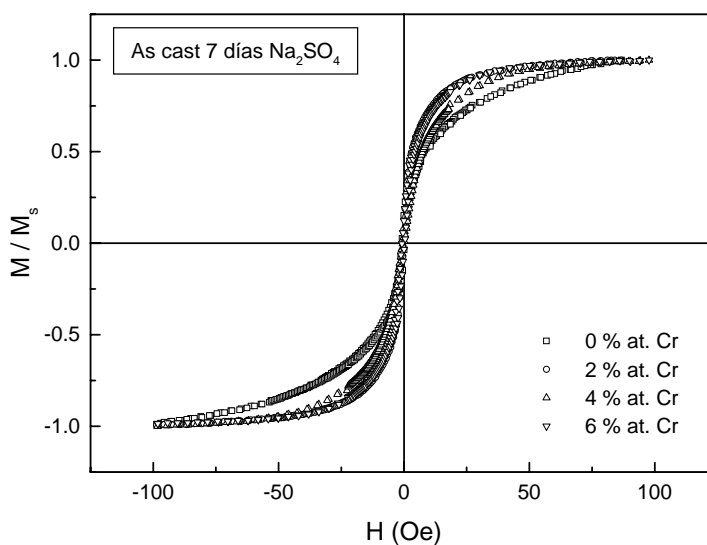


Figura 5.3.3.1. Ciclos de histéresis de las muestras “as cast” con diferentes cantidades de Cr después de someterlas 7 días a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

En todas las Figuras se observa como disminuye la anisotropía magnética de las muestras estudiadas según aumenta la incorporación de Cr.

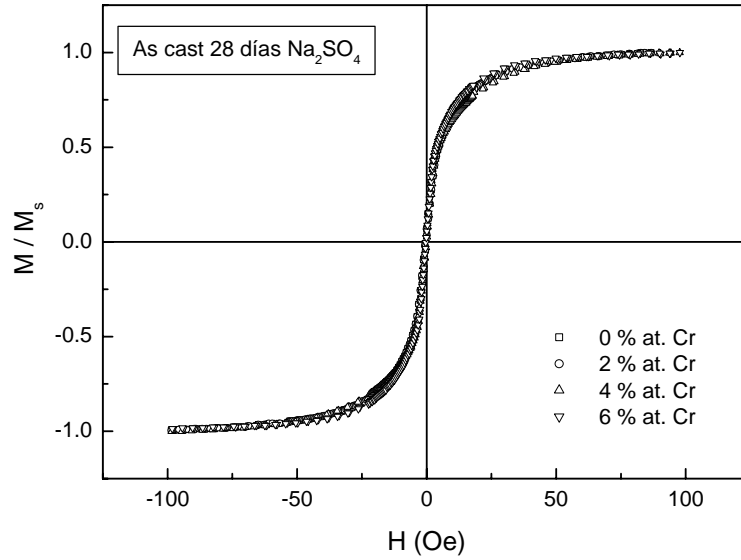


Figura 5.3.3.2. Ciclos de histéresis de las muestras “as cast” con diferentes cantidades de Cr después de someterlas 28 días a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

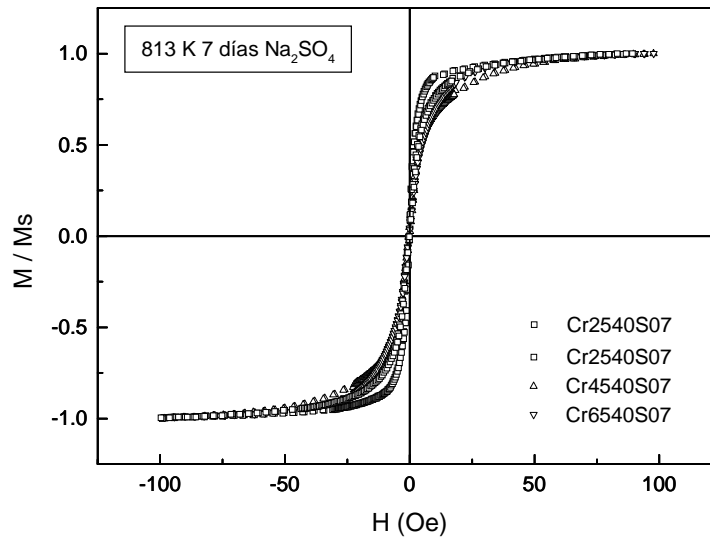


Figura 5.3.3.3. Ciclos de histéresis de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 813 K después de de someterlas 7 días a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

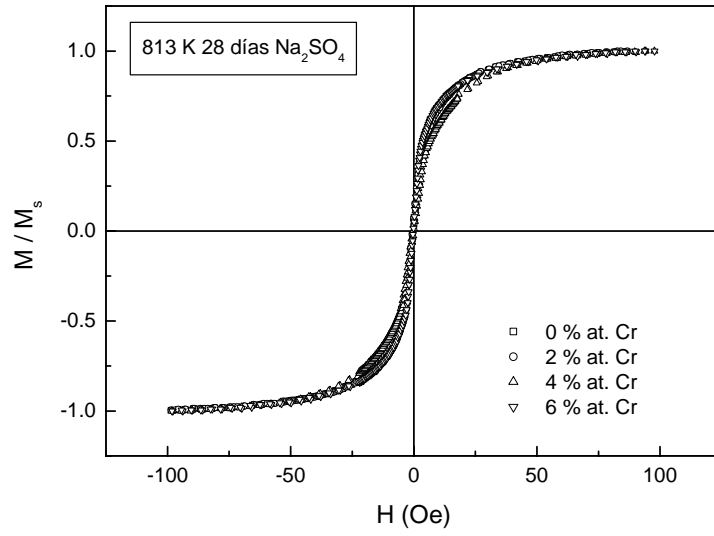


Figura 5.3.3.4. Ciclos de histéresis de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 813 K después de someterlas 28 días a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

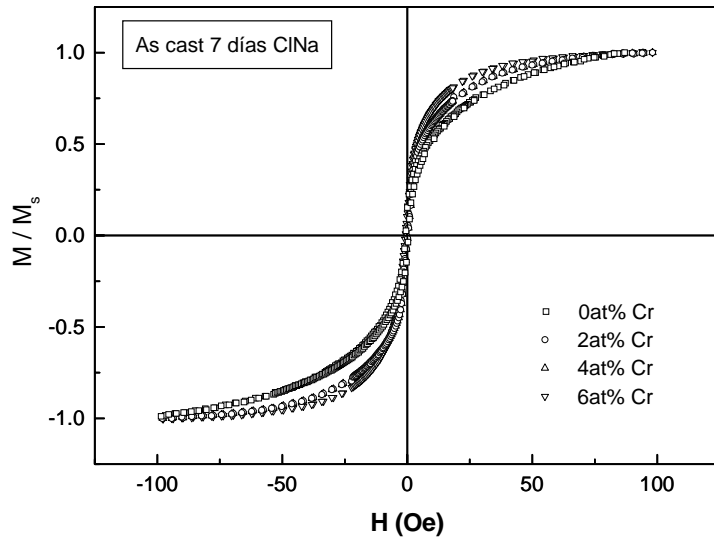


Figura 5.3.3.5. Ciclos de histéresis de las muestras “as cast” con diferentes cantidades de Cr después de someterlas 7 días a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

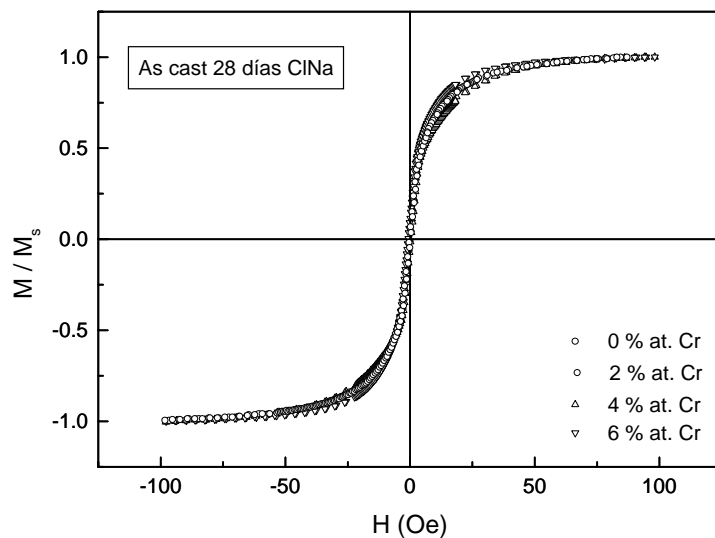


Figura 5.3.3.6. Ciclos de histéresis de las muestras “as cast” con diferentes cantidades de Cr después de someterlas 28 días a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

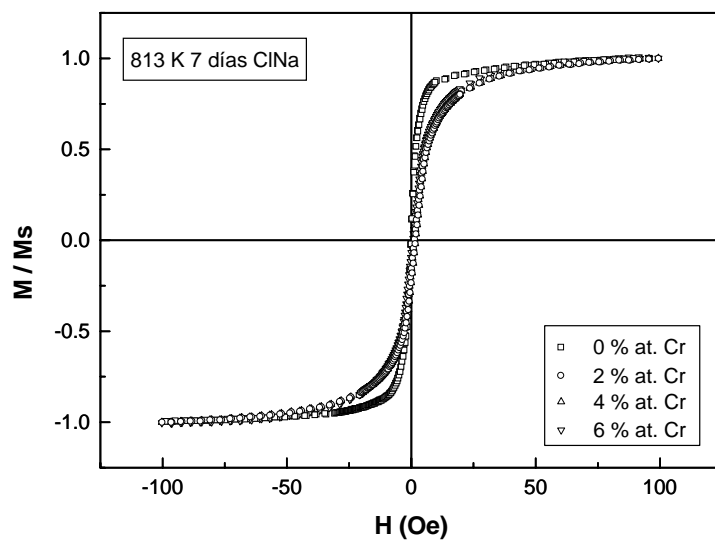


Figura 5.3.3.7. Ciclos de histéresis de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 813 K después de someterlas 7 días a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

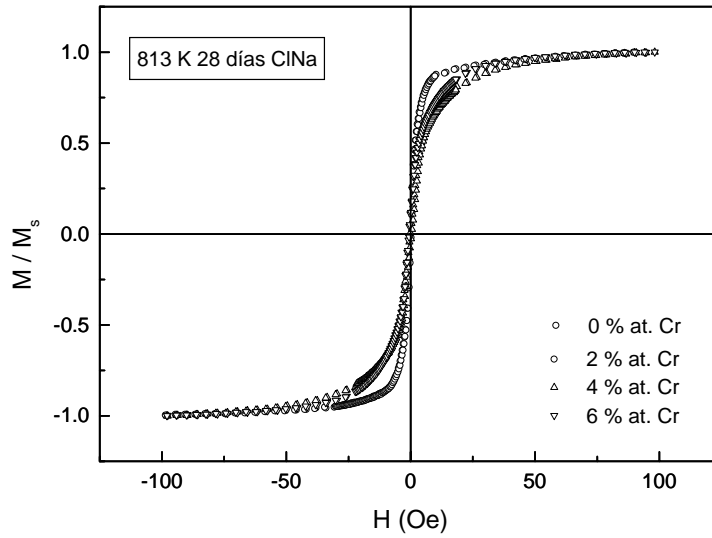


Figura 5.3.3.8. Ciclos de histéresis de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 813 K después de someterlas 28 días a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

En las Figuras 5.3.3.9 a 5.3.3.14 se presenta la evolución de los valores de campo coercitivo de las muestras con diferente contenido en Cr para los diferentes estados estudiados y los dos medios agresivos.

Como puede observarse, salvo para las muestras sin Cr tratadas térmicamente a 973 K durante 1 h, en las que sí se aprecia un endurecimiento magnético considerable, independientemente del medio agresivo que estemos considerando, en los otros dos casos, muestras “as cast” y tratadas térmicamente a 813 K durante 1 h, la variación en campo coercitivo no debe de considerarse representativa.

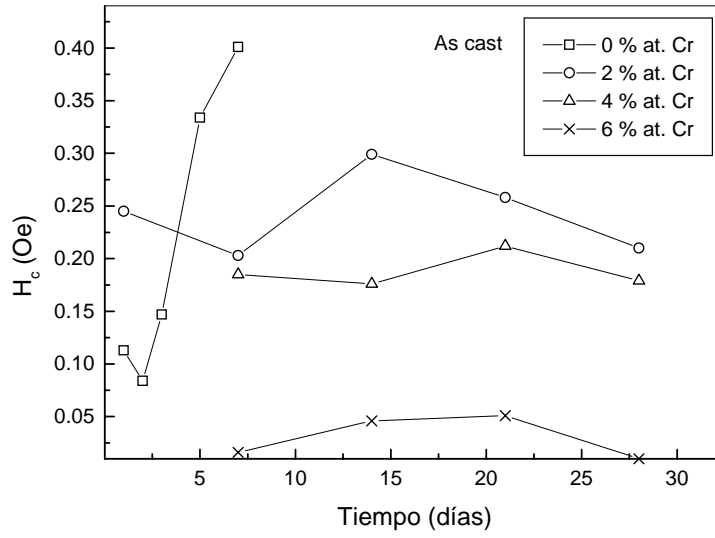


Figura 5.3.3.9. Evolución del campo coercitivo de las muestras “as-cast” con diferentes cantidades de Cr y después de haberlas sometido a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

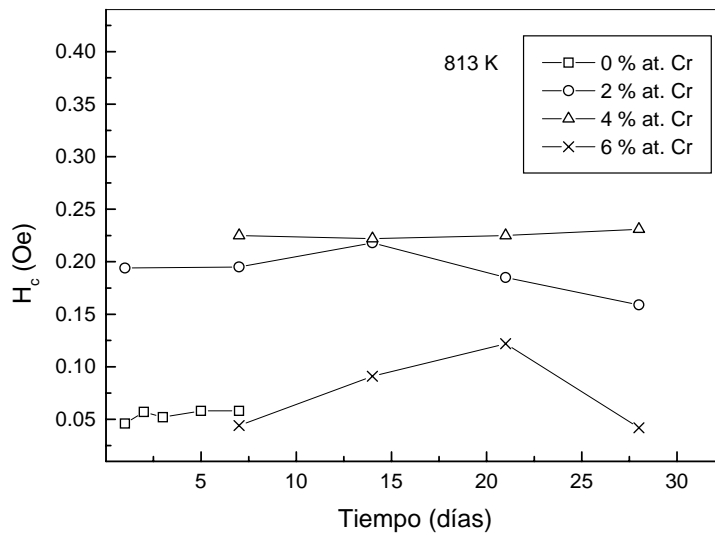


Figura 5.3.3.10. Evolución del campo coercitivo de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 813 K durante 1 h y después de haberlas sometido a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

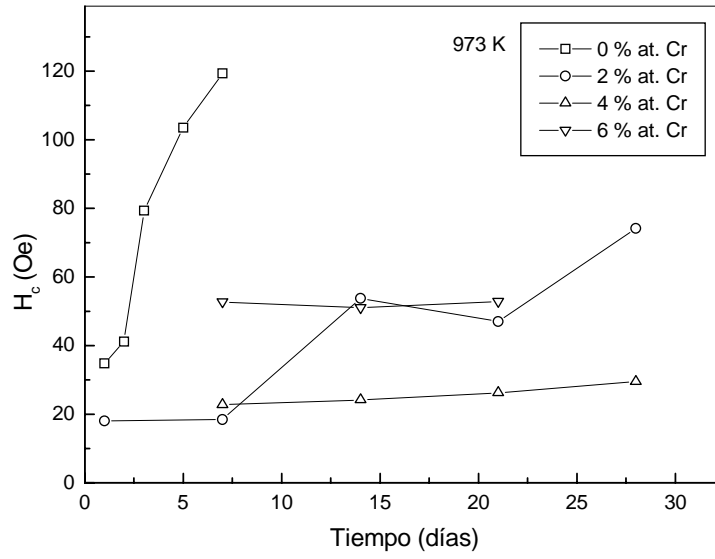


Figura 5.3.3.11. Evolución del campo coercitivo de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 973 K durante 1 h y después de haberlas sometido a una simulación de condiciones atmosféricas industriales.

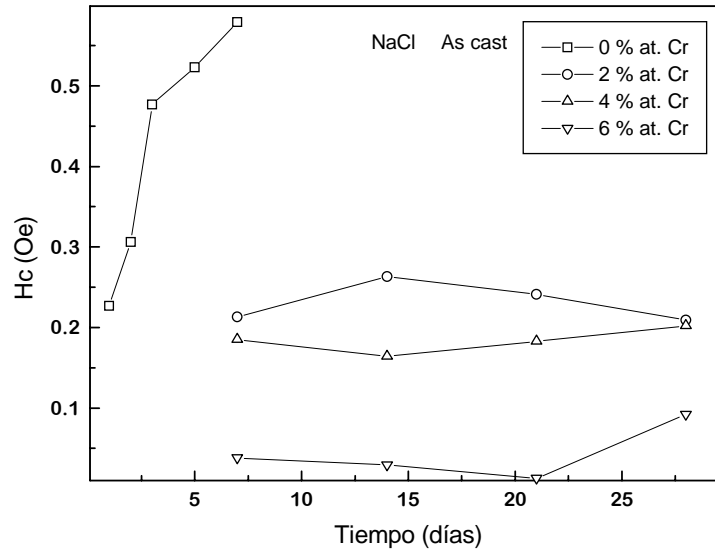


Figura 5.3.3.12. Evolución del campo coercitivo de las muestras "as-cast" con diferentes cantidades de Cr y después de haberlas sometido a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

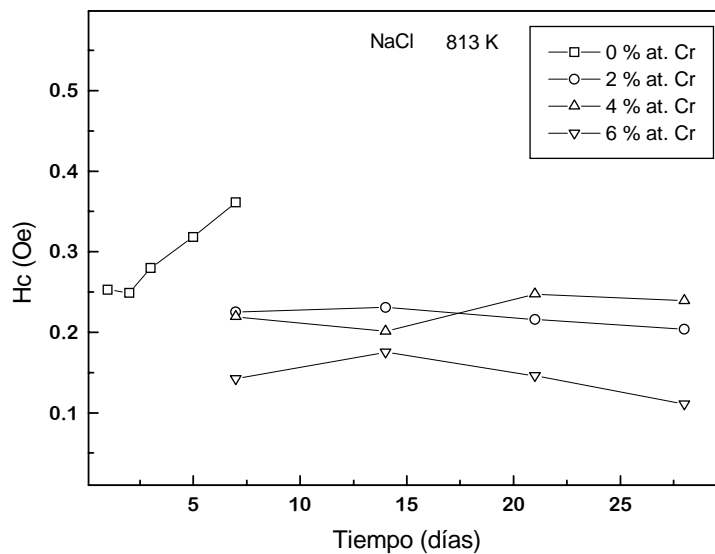


Figura 5.3.3.13. Evolución del campo coercitivo de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 813 K durante 1 h y después de haberlas sometido a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

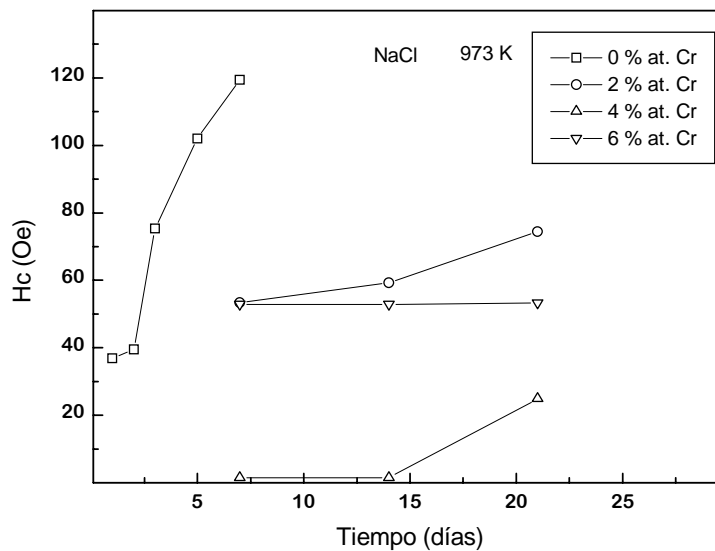


Figura 5.3.3.14. Evolución del campo coercitivo de las muestras con diferentes cantidades de Cr tratadas térmicamente a 973 K durante 1 h y después de haberlas sometido a una simulación de condiciones atmosféricas marinas.

5.4. Estudio de los productos de corrosión

En este apartado se analizan los resultados de los ensayos realizados a las diferentes muestras en los tres estados estructurales.

Las muestras sin Cr, a medida que aumenta el tiempo de exposición al medio agresivo, presentan una mayor cantidad de productos de corrosión en la superficie, tanto “as-cast” como tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora. En las muestras sin Cr tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora la presencia de productos de corrosión es apreciablemente menor.

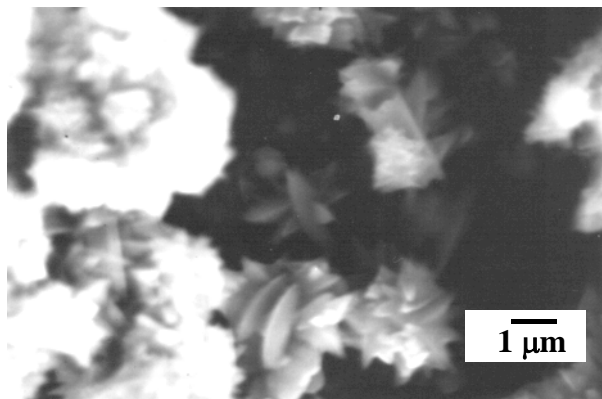
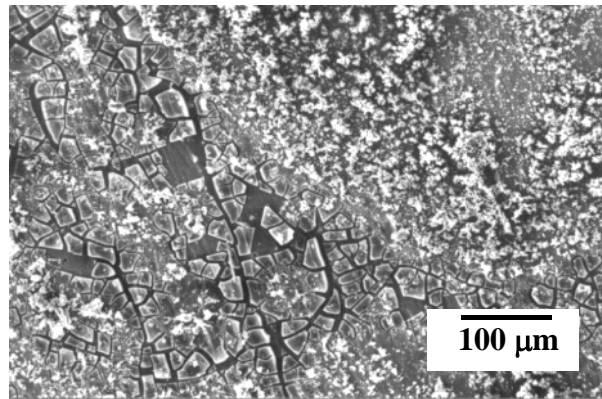


Figura 5.4.1. a, b. Morfología de los productos de corrosión de la muestra "as-cast" sin Cr sometida a ensayo de 1 día en atmósfera marina. a) Imagen general, b) detalle de los cristales esféricos y con forma de aguja.

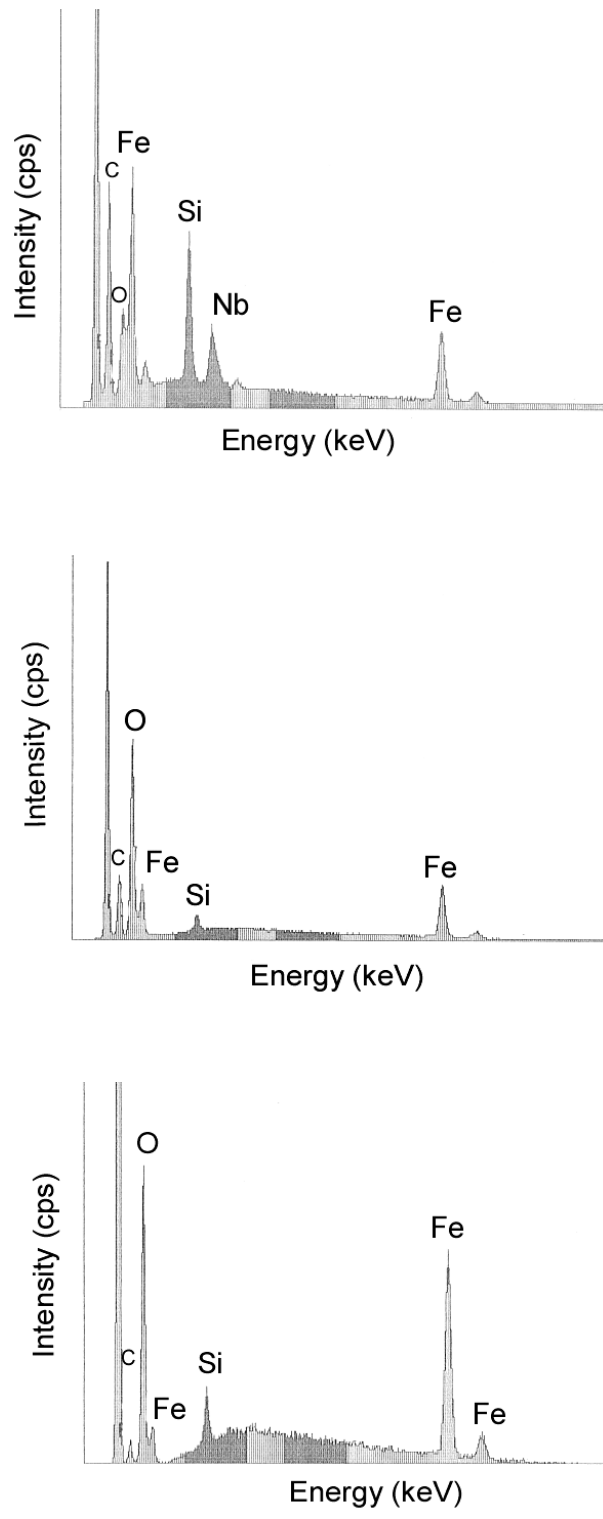


Figura 5.4.2. a, b, c. Análisis EDS de la muestra "as-cast" sin Cr sometida a un ensayo de 1 día en atmósfera marina. a) zona atacada, b) cristales esféricos, c) cristales con forma de aguja, en una muestra sin Cr.

Los productos de corrosión presentan, para cada uno de los medios corrosivos estudiados, dos morfologías diferentes: aglomerados de pequeños cristales esféricos, que forman masas esponjosas, y cristales en forma de aguja. Las Figuras 5.4.3.1. a y b, muestran la morfología de los productos de corrosión en la muestra “as-cast” sin Cr después de 1 día de ensayo. En las Figuras 5.4.3.2. a, b y c, se muestra el análisis EDS de las diferentes zonas de una muestra "as-cast" sin Cr.

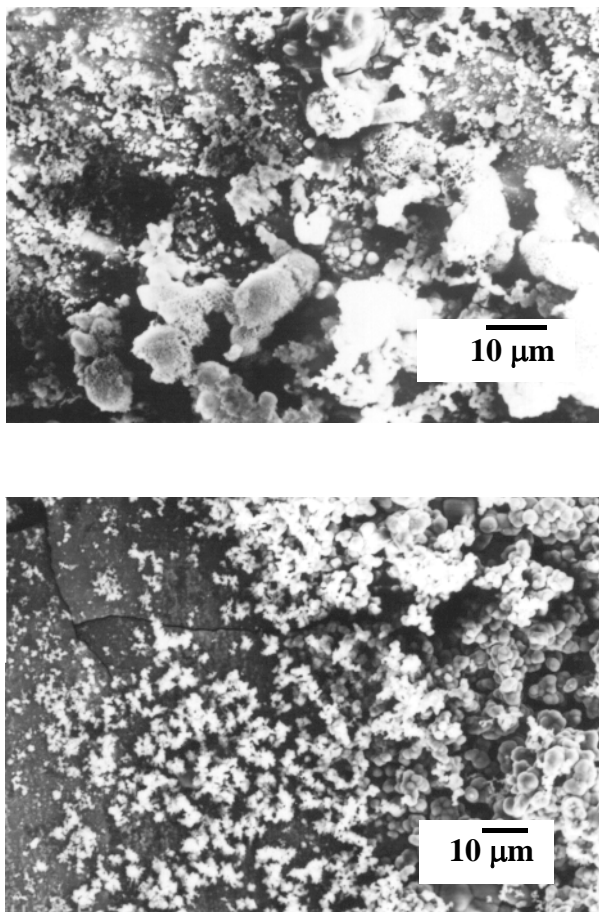


Figura 5.4.3.3. a, b. Morfología de los productos de corrosión de la muestra con 2 % at. de Cr sometidas a simulación atmosférica marina durante 28 días (a) tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora, (b) tratada térmicamente a 973 K durante 1 hora.

La incorporación de un 2 % at. de Cr disminuye la cantidad de productos de corrosión, asociada a una mayor estabilidad de la capa pasiva, y presentan las mismas características morfológicas que en el caso de las muestras sin Cr. En las Figuras 5.4.3. a, b, y 5.4.4 se presentan micrografías y análisis EDS de muestras con un 2 % at. de Cr tratadas térmicamente.

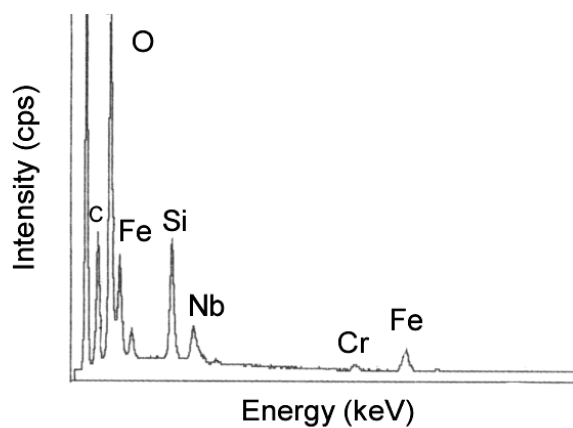


Figura 5.4.3.4. Análisis EDS de la muestra con 2 % at. de Cr tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora después de 28 días de simulación atmosférica marina.

El aumento de la incorporación de Cr hasta el 4 % at. conduce a la aparición de productos de corrosión sólo en una parte de la matriz, presentando una distribución alineada. La dirección de esta distribución es la misma que las irregularidades de la superficie del material, derivadas del proceso de fabricación.

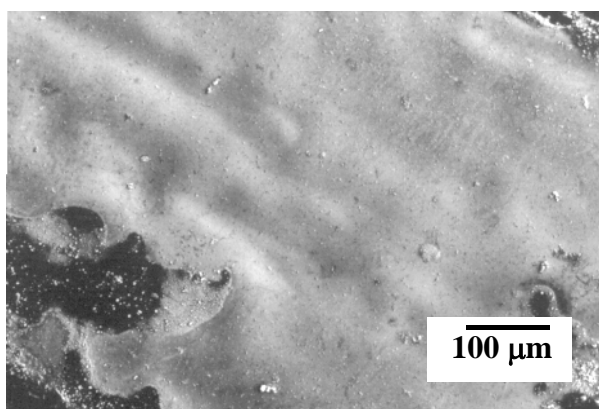


Figura 5.4.5. Morfología de los productos de corrosión de la superficie de la muestra con 6 % at. de Cr tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora después de 28 días de ensayo en atmósfera marina.

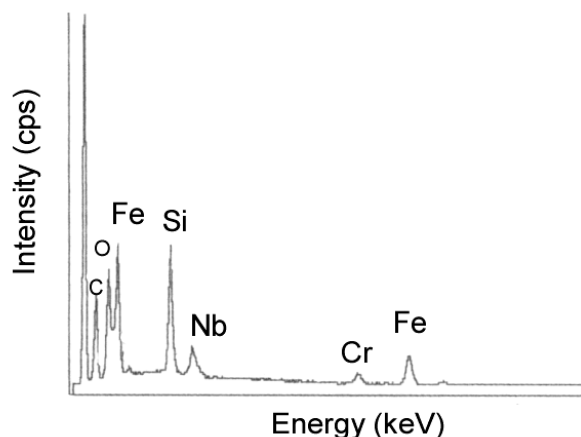


Figura 5.4.6. Análisis EDS de la muestra "as-cast" con 6 % at. de Cr después de 28 días de simulación atmosférica marina.

Las Figuras 5.4.5 y 5.4.6 presentan respectivamente la morfología y el análisis EDS de la superficie de la muestra con 6 % at. de Cr tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora después de 28 días de ensayo en atmósfera marina. El material después de someterlo al ensayo de inmersión no muestra prácticamente productos de corrosión.

Las muestras con 6 % at. Cr tratadas térmicamente a 813 K durante 1 hora no presentan productos de corrosión apreciables para los tiempos de ensayo realizados, lo que da una medida cualitativa de la estabilidad de la capa pasiva.

5.5. Conclusiones

En este apartado se enumeran y relacionan los resultados obtenidos en los trabajos realizados, para establecer las conclusiones más relevantes, que se presentarán en el capítulo 6 de esta memoria.

La incorporación de Cr en sustitución de Fe en la aleación $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, tanto "as-cast" como tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora, mejora de forma significativa la resistencia a la corrosión de estos materiales tanto en ambientes húmedos contaminados con SO_2 (simulación de atmósfera industrial) como de Cl^-

(simulación de atmósfera marina). Se ha observado que la incorporación de Cr en las proporciones estudiadas no modifica sus propiedades magnéticas blandas (entre 0.01 Oe y 0.6 Oe.). Para proporciones de Cr de 4 y 6 % at. las muestras permanecen magnéticamente blandas y con una alta resistencia a la corrosión como consecuencia de la formación de una película pasiva estable.

Las muestras sin Cr tratadas a 973 K son las que mayor endurecimiento magnético presentan, incluso antes de someterlas a los medios agresivos (35 Oe para la muestra sin atacar), debido a su estructura cristalina. Así mismo son las que más han resultado afectadas por la acción de dichos medios, produciéndose un aumento de la dureza magnética que llega hasta 120 Oe al cabo de 5 días de tratamiento.

La incorporación de un 2 % at. de Cr mejora apreciablemente la resistencia a la corrosión en la muestra tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora, aunque esta resistencia es mayor en el caso de la muestra en estado amorfo. La muestra tratada a 973 K no es capaz de formar una capa pasiva protectora y es la que mayor endurecimiento magnético presenta.

El aumento en la concentración de Cr estabiliza la capa pasiva protectora de las muestras y reduce el riesgo de nucleación y crecimiento de agregados oxidados de Fe, Nb y Si, asociados a la pérdida del carácter protector y por tanto el deterioro del material.

Respecto de los productos de corrosión, estos son más abundantes en medio sulfato que en medio cloruro, tanto para las muestras sin Cr como para las muestras con Cr en diferentes cantidades. Esto indica que estas muestras se deterioran más en medio sulfato que en cloruro. El aumento de la cantidad de átomos de Cr en las muestras disminuye la formación de productos de corrosión en los distintos medios para los mismos días de ensayo.

Se observa, en todos los casos, que las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 973 K durante 1 hora sufren mayor deterioro que las tratadas a 813 K. Este efecto se relaciona con el tamaño nanométrico de los cristales formados durante los tratamientos térmicos, así como la proporción entre estos y la fase amorfa remanente.

6. Conclusiones y futuros trabajos

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el desarrollo de los trabajos que han dado lugar a la redacción de esta memoria, y las conclusiones que de ellos pueden extraerse, así como los futuros trabajos que podría ser interesante llevar a cabo para obtener un conocimiento más profundo tanto de la estructura como del comportamiento magnético de las diferentes aleaciones.

El trabajo se ha centrado, fundamentalmente, en el aprendizaje de la técnica de enfriamiento ultrarrápido, así como en la caracterización estructural y magnética de aleaciones con base FeSiBNbCu, tanto en estado amorfo como en distintas etapas del proceso de cristalización, a las que se les ha incorporado Ni o Cr, y en el manejo de los equipos necesarios para llevar a cabo dicha caracterización.

Con el aprendizaje de la técnica de enfriamiento ultrarrápido se ha conseguido controlar los parámetros de producción de cualquier vidrio metálico que sea necesario fabricar para llevar a cabo una investigación rigurosa y sistemática.

Del análisis de los resultados de la caracterización estructural de las aleaciones de composición NiFeSiBNbCu puede concluirse que, en el caso de las aleaciones amorfas, no existen diferencias apreciables entre las aleaciones estudiadas.

Los difractogramas correspondientes a las muestras tratadas a 673 y 723 K no muestran pico cristalino alguno, evidenciando que estas mantienen su estructura amorfa inicial. Para el resto de las temperaturas de tratamiento los difractogramas muestran la formación y evolución de distintas fases cristalinas, inicialmente la fase cúbica centrada en las caras Fe_3Si (en el caso de la aleación sin Ni) o la fase cúbica centrada en el interior desordenada $(\text{Fe,Ni})_3\text{Si}$, y posteriormente, según aumentamos la temperatura de tratamiento la aparición de fases ricas en B y la fase de estructura tetragonal $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$.

El estudio calorimétrico de las muestras amorfas pone de manifiesto la pérdida de la estabilidad térmica de estas aleaciones según aumenta la cantidad de Ni, pues el intervalo entre las temperaturas de cristalización de las fases presentes disminuye,

perjudicando la utilización de estas aleaciones en aplicaciones que requieran o en las que puedan verse sometidas a altas temperaturas. En el caso de las aleaciones tratadas térmicamente se observa cómo la temperatura de cristalización de la fase Fe_3Si , en el caso de la muestra sin Ni, y $(\text{Fe,Ni})_3\text{Si}$ en el resto, no se modifica con el aumento de la cantidad de Ni. Sin embargo, sí se produce un adelanto en la temperatura de cristalización de los boruros de Fe (Fe_2B , Fe_3B , Fe_{23}B_6), así como la aparición de nuevas fases con cierta proporción de Ni ($\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$), sobre todo para las aleaciones con mayor cantidad de este elemento.

El ajuste y análisis de los espectros Mössbauer evidencia que en las muestras con Ni los parámetros hiperfinos se modifican mínimamente con respecto a los valores de la muestra sin Ni, para la que el ajuste se realiza partiendo de los espectros característicos de la fase Fe_3Si .

Del análisis del comportamiento magnético a temperatura ambiente de las distintas aleaciones podemos resaltar que este está estrechamente ligado a su estructura y a la naturaleza magnética de sus fases.

El endurecimiento magnético observado tras los procesos de nanocristalización, es debido a la influencia de la anisotropía magnetocristalina efectiva en el comportamiento magnético del material. El origen de este comportamiento reside en que el tamaño de grano es menor que la longitud de canje ferromagnético. Los distintos granos están acoplados magnéticamente por interacción de canje a través de la interfase amorfa ferromagnética, dando lugar a que la anisotropía magnetocristalina efectiva sea muy pequeña.

En las medidas de la dependencia del campo coercitivo con la temperatura de tratamiento se observa una discrepancia entre las medidas de tamaño de grano y de campo coercitivo, ya que según el modelo expuesto el campo coercitivo debería crecer con la sexta potencia del tamaño de grano y experimentalmente es constante. Esta discrepancia puede explicarse considerando que el acoplo entre cristales aumenta con la temperatura de tratamiento. Sin embargo, otra posible explicación sería considerar que la cristalización es preferente en la superficie, de manera que el tamaño de grano medido por difracción es mayor que el existente en el volumen de la muestra.

La constante de magnetostricción de todas las muestras “as-cast” es positiva y elevada, como corresponde a materiales amorfos ricos en Fe. La variación de sus valores se corresponde con el grado de amorficidad de cada una de las muestras en el momento de ser fabricada, debido a inhomogeneidades composicionales. En las muestras tratadas térmicamente se observa, en todos los casos, un incremento de los valores después de someter a las muestras a temperaturas que conllevan la relajación de las tensiones del amorfo, seguido de un descenso de estos valores después de recocer las muestras a 773 y 823 K. El valor negativo en el caso de la muestra Ni15/823 es debido al balance entre las contribuciones de las diferentes fases presentes.

Tanto en las muestras amorfas como nanocristalinas la anisotropía magnetoelástica influye drásticamente en el proceso de imanación. Por tanto, sería muy interesante poder determinar en el futuro la constante de magnetostricción de todas las muestras tratadas térmicamente, así como poder conocer su evolución térmica.

Las medidas de susceptibilidad-AC confirman la influencia de la incorporación del Ni en la aleación de partida, adelantando la transición ferro-paramagnética, y por tanto la temperatura de Curie, según aumenta la cantidad de Ni.

El campo coercitivo y la imanación de saturación a baja temperatura presentan en todas las muestras “as-cast” el comportamiento típico de los amorfos ferromagnéticos, en los que la disminución de la temperatura produce un aumento de la anisotropía magnetoelástica que obstaculiza el proceso de imanación.

La imanación a alta temperatura, en el caso de las muestras “as-cast”, presenta también el comportamiento típico de los amorfos ferromagnéticos. Según aumentamos la temperatura se produce un desplazamiento de la transición ferro-paramagnética de la fase amorfa. Posteriormente se produce un aumento en los valores de la imanación debido al comienzo de la cristalización de las fases Fe_3Si o $(\text{Fe,Ni})_3\text{Si}$, para volver a caer cuando se produce la transición ferro-paramagnética de dichas fases. La evolución con la temperatura de las muestras tratadas térmicamente presenta un comportamiento similar en todas las muestras analizadas, dependiendo de la cantidad de fase cristalizada antes de realizar la medida.

Respecto de los estudios de resistencia a la corrosión, la incorporación de Cr a la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, tanto “as-cast” como tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora, mejora de forma significativa la resistencia de estos materiales tanto en ambientes húmedos contaminados con SO_2 (simulación de atmósfera industrial) como de Cl^- (simulación de atmósfera marina). La incorporación de Cr en las proporciones estudiadas no modifica sus propiedades magnéticas blandas. Para proporciones de Cr de 4 y 6 % at. las muestras permanecen magnéticamente blandas y con una alta resistencia a la corrosión como consecuencia de la formación de una película pasiva estable.

Las muestras sin Cr tratadas a 973 K son las que mayor endurecimiento magnético presentan, incluso antes de someterlas a los medios agresivos, debido a su estructura cristalina. Así mismo son las que más han resultado afectadas por la acción de dichos medios, produciéndose un aumento considerable de la dureza magnética.

La incorporación de un 2 % at. de Cr mejora apreciablemente la resistencia a la corrosión de la muestra tratada térmicamente a 813 K durante 1 hora, aunque esta resistencia es mayor en el caso de la muestra en estado amorfo. La muestra tratada a 973 K no forma capa pasiva protectora, es la que mayor endurecimiento magnético presenta.

El aumento en la concentración de Cr estabiliza la capa pasiva protectora de las muestras y reduce el riesgo de nucleación y crecimiento de agregados oxidados de Fe, Nb y Si, asociados a la pérdida del carácter protector y deterioro del material.

Los productos de corrosión son, en todos los casos, más abundantes en medio sulfato que en medio cloruro. Esto indica que estas muestras se deterioran más en medio sulfato que en cloruro.

La presencia de Cr disminuye, para el mismo tiempo de ensayo, la formación de productos de corrosión en los dos medios. Las muestras “as-cast” y tratadas térmicamente a 973 K sufren mayor deterioro que las tratadas a 813 K.

Como futuros trabajos consideramos interesante la realización de un estudio similar al realizado pero con una incorporación mayor tanto de Ni como de Cr.

Bibliografía

1. Adlof, J.P.. "Introduction a la Spectrometrie Mössbauer". Curso de Tercer Ciclo. Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, (1972).
2. Agudo, P., Vázquez, M.. J. Appl. Phys. (aceptado para publicar enero 2005)
3. Agudo, P., García, J.M., Vázquez, M., Hernando, A., Crespo, P., Varga, R., Vojtanik, P., Sassik, H., Grössinger, R.. Proceedings of the V International Workshop on Noncrystalline Solids. Rivas y López-Quintela (Editores). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998).
4. Alben, R., Becker, J.J., Chi, M.C.. J. Appl. Phys. **49**-3 (1978) 1653.
5. Allia, P., Vinai, F.. Phys. Rev. B. **26** (1982) 6141.
6. Ananthariman, T.R.. "Metallic Glasses", Trans. Tech. Publ., (1984).
7. Arcas Guijarro, J.M.. "Propiedades Magnéticas y Magnetoelásticas de Aleaciones Amorfás y Nanocristalinas Ricas en Fe". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2000).
8. Ashcroft, N.W., Mermin, N.D.. "Solid State Physics", Saunders College Publishing, U.S.A., (1976).
9. Ayers, J.D., Harris, V.G., Sprague, J.A., Elam, W.T., Jones, N.H.. Acta Metall. **46** (1998) 1861.
10. Benjamin, J.S.. Metall. Trans. **1** (1970) 2943.
11. Billard, L., Chamberod, A.. Solid State Comm. **17** (1975) 113.
12. Bozorth, R.M.. "Ferromagnetism", Ed. Van Nostrand, New York (1951).
13. Brand, R.A., Lauer, J., Herlach, D.M.. J. Phys. F. Met. Phys. **12** (1983) 259.
14. Brand, R.A., Lauer, J., Herlach, D.M.. J. Phys. F. Met. Phys. **14** (1984) 155.
15. Brand, R.A.. 1987 Normos Program, International Report. Angewandte Physik. Universität Duisburg.
16. Chikazumi, S.. "Physics of Magnetism", John Wiley & Sons Inc., (1964).
17. Christian, J.W.. "The theory of Transformations in Metals and Alloys". Pergamon Press, Oxford. (1965).
18. Conde, C.F., Millán, M., Conde, A.. J.M.M.M. **138** (1994) 314.

19. Crespo del Arco, P.. "Propiedades Magnéticas de Aleaciones Nanocristalinas de Fe-Cu". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1993).
20. Cullity, B.D.. "Elements of X-Ray Diffraction". Addison Wesley. (1967).
21. Cullity, B.D.. "Introduction to Magnetic Materials". Addison-Wesley. (1972).
22. Dekker, M.. "Rapidly Solidified Alloys", Ed. H.L.Liebermann. New York (1993).
23. Dickson, D.P.E.. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ. (1994).
24. Duhaj, P., Svec, P., Sitek, J., Janickovic, D.. Mat. Sci. Eng. **A304-306** (2001) 178.
25. Duwez, P., Willens, R.H., Klement, W.. J.Appl.Phys. **31** (1960) 1136.
26. Edelstein, A.S.. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ. (1994).
27. Fecht, H.J.. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 125 (1994).
28. Fernández Gubieda Ruiz, M.L.. "Relación entre propiedades magnéticas y estructura de corto alcance en vidrios metálicos del tipo (FeCo)SiB". Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco. Bilbao (1991).
29. Foner, S.. Rev. Sci. Instr. **27** (1956) 548.
30. Franco, V., Conde, C.F., Conde, A.. J.M.M.M. **203** (1999) 60.
31. Frankel, R.B., Blakemore, R.P.. Bioelectromagnetics **10** (1989) 223.
32. García, L.M., Bartolomé, J., Lázaro, F.J., de Francisco, C., Muñoz, J.M.. Phys. Rev. B. **21** (1996) 15238.
33. Garitaonandía, J.S., Schmool, D.S., Barandiarán, J.M.. Phys. Rev. B
34. Goldanski, W.I., Herber, R.H. (Editores). "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy". Academic Press. (1984).
35. Gómez-Polo, C., Marín, P., Pascual, L., Hernando, A., Vázquez, M.. Phys.Rev. B. **65** (2002) 24433.
36. Gómez-Polo, C., Holzer, D., Multigner, M., Navarro, E., Agudo, P., Hernando, A., Vázquez, M., Sassik, H., Grössingre, R.. Phys. Rev. B. **53** (1996) 3392.
37. Gonser, U. (Editor). "Mössbauer Spectroscopy". Springer-Verlag. (1975).
38. González, J., Vázquez, M., de Lacheisserie, E.T., Herzer, G.. Ordering and Disordering in Alloys. A.R. Yavari (Editor), Elsevier Science, Londres (1992).
39. Gorria Korres, P.. "". Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco. (1996)
40. Gorriá, P., Garitaonandía, J.S., Barandiarán, J.M.. Mater. Sci. Eng. A **226-228**. Supplement (1997) 175.
41. Guinier, A.. "Theorie et Technique de Radiocristallographie". Dunod, Paris. (1964).

42. Gutiérrez, J., Barandiarán, J.M., Mínguez, P., Kaczkowski, Z., Ruuskanen, P., Vlasák, G., Svec, P., Duhaj, P.. *Sensors and Actuators A*. **106** (2003) 69.
43. Hampel, G., Pundt, A., Hesse, J.. *J.Phys.: Condens. Matter*. **4** (1992) 3195.
44. Hernando, A., Vázquez, M., Madurga, V., Krömueller, H.. *JMMM*. **37** (1983) 161.
45. Hernando, A.. "Nuevos Materiales: los vidrios metálicos". Eudema. (1987).
46. Hernando, A., Crespo, P., García-Escorial, A., Barandiarán, J.M.. *Comment Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3521.
47. Hernando, A., Vázquez, M.. "Rapidly Solidified Alloys". Cap.17. Editor H L. Lieberman (1993).
48. Hernando, A., Kulik, T.. *Phys. Rev. B*. **49** (1994) 7064
49. Hernando, A., Navarro, I., González, J.M.. *Europhys. Lett.* **20** (1992) 175.
50. Hernando, A., Navarro, I., Gorriá, P.. *Phys. Rev. B*. **51** (1995) 3281.
51. Hernando, A., Vázquez, M., Kulik, T., Prados, C.. *Phys. Rev. B*. **51-6** (1995) 3581.
52. Herzer, G.. *I.E.E.E. Trans. Magn.* **25-5** (1989) 3327.
53. Herzer, G.. *I.E.E.E. Trans. Magn.* **26-5** (1990) 1397.
54. Herzer, G.. *Int. Symp. on 3d Transition-Semi Metal Thin Films*. (Sendai 1991) 130.
55. Herzer, G.. *Mater. Sci. Eng. A*. **133** (1991) 1.
56. Herzer, G.. *Physica Scripta*. **T49** (1993) 307.
57. Herzer, G.. "Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys" in "Handbook of Magnetic Materials", vol 10, p 415. Ed. K.H.J.Buschow (1997). Elsevier Science. Amsterdam.
58. Hesse, J., Rübartsch, A., *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **7** (1974) 526
59. Hines, W.A., Menotti, A.H., Budnick, J.I., Burch, T.J., Litrenta, T., Niculescu, V., Raj, K.. *Phys. Rev. B*. **13-9** (1976) 4060.
60. Hofmann, B., Reininger, T., Kronmüller, H.. *Phys. Stat .Sol. (a)*. **134** (1992) 247.
61. Holzer, D.. " ". Tesis Doctoral. Universidad Técnica de Viena (1997).
62. Holzer, D., Pérez Albéniz, I., Grössinger, R., Sassik, H.. *JMMM* **203** (1999) 82.
63. Hults, H.C. van de, Reesink, J.J.M.. *Astrophys. J.* **106** (1947) 121.
64. Illekova, E., Duhaj, P.. *Acta Physica Slovaca*. **50-4** (2000) 525.
65. Illekova, E., Duhaj, P., Jergel, M.. *J. Non-Cryst. Solids*. **287** (2001) 167.
66. Kabunde, K.L., Stark, J.V., Koper, O., Mohs, C., Khaleel, A., Glavee, G., Zhang, D., Sorensen, C.M., Hadjipanayis, G.C.. "Nanophase materials", Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 1 (1994).

67. Kataoka, N., Inoue, A., Masumoto, T., Yoshizawa, Y., Yamauchi, K.. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L 1820.
68. Keijser, Th.H.de, Langford, J.I., Mittemeijer, E.J., Vogels, A.B.P.. *J.Appl.Cryst.* **15** (1982) 308.
69. Kissinger, H.E.. *J.Res. NBS.* **57** (1956) 217.
70. Klement, W., Willens, R.H., Duwez, P.. *Nature* **187** (1960) 869.
71. Koch, C.C., Cvin, O.B., McKamey, C.G., Scarbrough, J.O.. *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 1017.
72. Komová, E., Vojtanik, P., Varga, R., Grössinger, R.. *Acta Physica Slovaca.* **48** (1998) 6.
73. Kronmüller, H.. *Phil. Mag. B.* **48** (1983) 127.
74. Kulik, T., Savage, H.T., Hernando, A.. *J.Appl.Phys.* **73** (1993) 6855.
75. Kulik, T., Hernando, A.. *J.Magn.Magn.Mater.* **138** (1994) 270.
76. Luborsky, F.E.. (Editor). “Amorphous Metallic Alloys”. Butterworhts Monographs in Materials, London (1983).
77. Luborsky, F.E.. (Editor). “Ferromagnetic Materials”. North Holland (1980).
78. Makino, A., Suzuki, K., Inoue, A., Hirotsu, Y., Masumoto, T. *J.M.M.M.* **133** (1994).
79. Marín Palacios, P.. “Evolución de las Propiedades Magnéticas Durante el Proceso de Nanocristalización de Hilos Amorfo de Composición FeSiBCuNb”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (1995).
80. Marín, P., López, M., Hernando, A., Iqbal, Y., Davies, H.A., Gibbs, M.R.J.. *J.Appl.Phys.* **92** (1) (2002) 374.
81. Marín, P., Vázquez, M., Olofijana, A.O., Davies, H.A.. *NanoStructured Materials* **10** (1998) 299.
82. Mc Farlane, D.R.. *J. of Non-Cryst. Solids.* **53** (1982) 61.
83. Miglierini, M.. *J.Phys.:Condens. Matter.* **6** (1994) 1431.
84. Moya, J.. “Materiales Magnéticos Blandos de Estructura Nanométrica”. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires (1999).
85. Mössbauer, R.L.. *Z. Physik.* **151** (1958) 124.
86. Müller, M., Mattern, N.. *J. Magn. Magn. Mat.* **136** (1994) 79.
87. Müller, M., Grahl, H., Mattern, N., Kühn, V., Schnell, B.. *JMMM.* **160** (1996) 284.
88. Narita, K., Yamasaki, J., Kukunaga, H.. *I.E.E.E. Trans. Magn.* **16** (1980) 435.
89. Navarro, I., Hernando, A.. *J.M.M.M.* **133** (1994) 306.

90. Navarro, I., Pulido, E., Crespo, P., Hernando, A.. J. Appl. Phys. **73**-10 (1993) 6525.
91. Negri, D., Marín, P., Arcas, J., Vázquez, M.. Proceedings of National School “New Developments and Magnetism Applications”, San Agnello Sorrento, Napoli. (1995).
92. Niculescu, V., Budnick, J.I., Hines, W.A., Raj, K., Pickart, S., Skalski, S.. Phys. Rev. B. **19**(1979) 452.
93. Nielsen, O.V., Petersen, J.R., Herzer, G.. I.E.E.E. Trans. Magn. EMMA '93
94. Pardo, A., Otero, E., Merino, M.C., López, M.D., Vázquez, M., Agudo, P.. Corrosion Science **43** (2001) 689.
95. Pardo, A., Otero, E., Merino, M.C., López, M.D., Vázquez, M., Agudo, P.. Journal of Non-Crystalline Solids **278** (2001) 421.
96. Pardo, A., Otero, E., Merino, M.C., López, M.D., Vázquez, M., Agudo, P.. Corrosion Science **44** (2002) 1193.
97. Polak, Ch..Tesis Doctoral. Universidad Técnica de Viena. (1992).
98. Potocky,A.,Vojtanik,P.,Degro,J., Kisdi-Koszo,E., Lovas,A.. Digest of International Symposium of Amorphous Materials. Balatonszeplak, Hungary, (1985).
99. Pulido, E.. “Influencia de la estructura en los procesos de imanación de aleaciones nanocristalinas ricas en Fe”. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid (1992).
100. Pulido, E., Navarro, I., Hernando, A.. I.E.E.E. Trans. Magn. **28** (1992) 2424.
101. Pulido, E., Crespo, P., Hernando, A.. I.E.E.E. Trans. Magn. **28** (1992) 3819.
102. Rixecker, G., Schaaf, P.,Gonser, U.. J. Phys. Condens. Matter. **4** (1994) 10295.
103. Slater, J.C.. J. Appl. Phys. **54** (1937) 385.
104. Slawska-Waniewska, A., Nowicki, P., Lachowicz, H.K., Gorriá, P., Barandiaran, J.M., Hernando, A.. Phys. Rev. B **50**, (1994) 6465.
105. Smithells Butterworths, C.J.. (Ed.). Metals Ref. Book 5th Ed.. London. (1976).
106. Sorensen, C.M., Li, Q., Xu, H.K., Tang, Z.X., Kabunde, K.J., Hadjipanayis, C.J.. “Nanophase materials”, Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 109 (1994).
107. Stearns, M.B.. Phys. Rev. B. **168** (1968) 588.
108. Steward (1970). Modificado por J. Rodriguez Carvajal (1985).
109. Suzuki, K., Kataoka, N., Inoue, A., Makino, A. Masumoto, T.. Mater. Trans. JIM. **31** (1990) 743.
110. Suzuki, K., Makino, A., Kataoka, N.,Inoue, A., Masumoto, T.. Mater. Trans. JIM. **33**-1 (1991) 93.
111. Trudeau, M.L.. “Nanophase materials”, Ed. Kluwer Academic Publ. (1994).

112. Varga, R., Matejko, R., Vojtanik, P., Agudo, P., Sassik, H., Grössinger, R.. J.M.M.M. **196–197** (1999) 216.
113. Varret, F., Gerardy, A., Imbert, P.. Phys. State Solidy. **43** (1971) 723.
114. Vázquez, M., Marin, P., Davies, H.A., Olofinjana, A.O.. Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3184.
115. Vlasak, G., Svec, P., Duhaj, P.. J. Magn. Magn. Mat. **254-255** (2003) 225.
116. Vojtanik, P., Briancin, J., Greser, A.. Elektrotechn. Cas. **29** (1978) 281.
117. Vojtanik, P., Komová, E., Petovic, P., Varga, R., Sassik, H., Grössinger, R.. Acta Physica Slovaca. **48** (1998) 6.
118. Vojtanik, P., Komová, E., Varga, R., Matejko, R., Grössinger, R., Sassik, H., Agudo, P., Vázquez, M., Hernando, A.. J. Phys. IV France. **8** (1998) Pr2-111.
119. Vojtanik, P., Varga, R., Kravak, J., Lovas, A.. Mat.Sci.Eng. A **226-228** (1997) 736.
120. Walz, F.. Phys. Stat. Sol. A. **85** (1984) 503.
121. Wertheim, G.K.. “Mössbauer Effect”. Academic Press. (1964).
122. Window, B.. J. Phys. E. Sci. Instrum. **4** (1971) 401.
123. Willard, M.A., Laughlin, D.E., McHenry, M.E.. J. Appl. Phys. **87** (2000) 7091.
124. Yavari, A.R., Desré, P.J., Benameur, T.. Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2235.
125. Yavari, A.R., Drbohlav, O.. Mater. Trans. JIM. **36** (1995) 896.
126. Yamauchi, K., Yoshizawa, Y.. Nanostr. Mater. **6** (1995) 247.
127. Ying, J.Y.. “Nanophase materials”, Ed. Kluwer Academic Publ., pag. 37 (1994).
128. Yoshizawa, Y., Fujii, S., Ping, D.H., Ohnuma, M., Hono, K.. Scripta Mater. **48** (2003) 863.
129. Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K.. J Appl Phys **64-10** (1988) 6044.
130. Yoshizawa, Y., Yamauchi, K.. I.E.E.E. Trans Magn. **25-5** (1989) 3324.
131. Yoshizawa, Y., Yamauchi, K.. Mater. Trans., JIM **31** (1990) 307.
132. Yoshizawa, Y., Yamauchi, K.. Mater. Sci. Eng. A. **133** (1991) 176.

Artículos relacionados con la Tesis

Aleaciones NiFeSiBNbCu:

- “Influence of Ni on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($0 \leq x \leq 25$) alloys”

P. Agudo, M. Vázquez

J. Appl. Phys. (aceptado para publicar enero 2005)

- “Influence of Ni on structural and magnetic properties of heat treated $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($0 \leq x \leq 25$) alloys”

P. Agudo, J.M. García, M. Vázquez, A. Hernando, P. Crespo, R. Varga, P. Vojtanik, H. Sassik, R. Grössinger

Proceedings of the V International Workshop on Noncrystalline Solids. Rivas y López-Quintela (Editores). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998).

- “Influence of Ni substitution on magnetic properties of annealed FeNiNbCuSiB alloys”

P. Vojtanik, E. Komová, R. Varga, R. Matejko, R. Grössinger, H. Sassik, **P. Agudo**, M. Vázquez, A. Hernando

J. Phys. IV France. **8** (1998) Pr2-111

Aleaciones CrFeSiBNbCu:

- “The influence of Cr addition on the corrosion resistance of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ metallic glass in SO_2 contaminated environments”

A. Pardo, E. Otero, M.C. Merino, M.D. López, M. Vázquez, **P. Agudo**

Corrosion Science **43** (2001) 689

- “Influence of Cr addition on the corrosion resistance and magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ in simulated industrial environments”

A. Pardo, E. Otero, M.C. Merino, M.D. López, M. Vázquez, **P. Agudo**

Journal of Non-Crystalline Solids **278** (2001) 421

- “The influence of Cr addition on the corrosion resistance of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ metallic glass in marine environments”

A. Pardo, E. Otero, M.C. Merino, M.D. López, M. Vázquez, **P. Agudo**

Corrosion Science **44** (2002) 1193

